

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE
GRAFENO POR ABLACIÓN LÁSER Y SU ESTUDIO COMO SENSOR
FLUORESCENTE DE BIOMOLÉCULAS**

POR

L.Q.I. DANIEL HERNÁNDEZ VELÁZQUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

MAYO, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS DE
GRAFENO POR ABLACIÓN LÁSER Y SU ESTUDIO COMO SENSOR
FLUORESCENTE DE BIOMOLÉCULAS**

POR

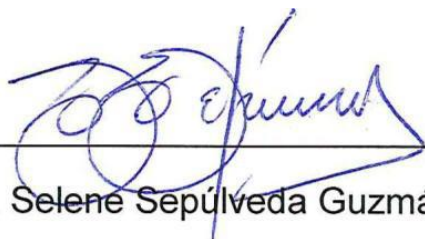
L.Q.I. DANIEL HERNÁNDEZ VELÁZQUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

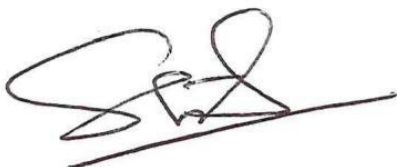
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "**Obtención y caracterización de puntos cuánticos de grafeno por ablación láser y su estudio como sensor fluorescente de biomoléculas**" realizada por el alumno **Daniel Hernández Velázquez** con número de matrícula 1486360 sea aceptada para su defensa como opción al grado de **Maestría en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales**.

El comité de tesis:

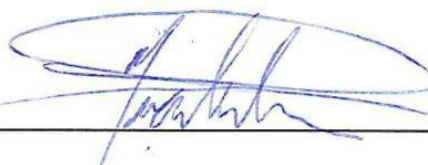


Dra. Selené Sepúlveda Guzmán

Asesor

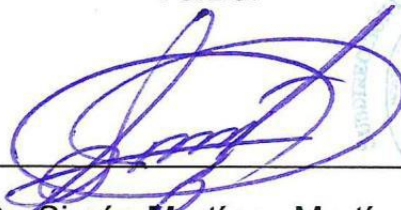


Dr. Sadasivan Shaji
Revisor



Dra. Nora A. García Gómez
Revisor

Vo.Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de estudios de posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

Mayo 2019

DEDICATORIA

A mí familia...

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a **CONACYT** por el apoyo otorgado para la realización de trabajo de tesis.

A la **Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica** de la **UANL**.

Al **Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología**.

A mi familia que son mi principal motivación, gracias por apoyarme en todo momento e impulsarme a alcanzar mis metas.

A mi asesora Dra. Selene Sepúlveda, gracias por sus consejos y por guiarme a lo largo de este trabajo de investigación.

Al Dr. Sadasivan Shaji, Dr. Domingo García y la Dra. Sofía Vázquez por su apoyo con los equipos de caracterización.

A mis profesores de la maestría, gracias, por compartir sus conocimientos y su disposición de ayudar.

A mis compañeros de la maestría, fue un placer haber llevado esta experiencia con ustedes.

Y a cada persona que me ayudó y aconsejó a lo largo de la maestría.

Índice	Página
RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	12
CAPÍTULO 1	14
1.1 Materiales 2D	14
1.1.1 Propiedades del grafeno	16
1.1.2 Aplicaciones del grafeno	17
1.2 Puntos cuánticos derivados de materiales 2D	18
1.2.1 Síntesis de puntos cuánticos de grafeno	19
1.2.2 Propiedades de los puntos cuánticos de grafeno	23
1.3 Antecedentes	24
1.4 Hipótesis	26
1.5 Objetivos	26
1.5.1 Objetivo general	26
1.5.2 Objetivos específicos	26
CAPÍTULO 2	27
2.1 Materiales y reactivos	27
2.2 Métodos de preparación y caracterización	28
2.2.1. Preparación de las pastillas de grafito criomolido y grafito criomolido con melamina	28
2.2.2. Síntesis de los GQDs y N-GQDs	29
2.3 Técnicas de caracterización	30
2.3.1 Espectroscopia Raman	30
2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	31
2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	32
2.3.4 Espectroscopia ultravioleta-visible	32
2.3.5 Espectroscopia de fluorescencia	33
2.3.6 Microscopia electrónica de barrido	33
2.3.7 Microscopia electrónica de transmisión	34
2.4 Determinación del rendimiento cuántico de los QDs sintetizados	34
2.5 Evaluación de los QDs como sensores fluorescentes	35
CAPÍTULO 3	37

3.1 Preparación de los blancos de GQDs y N-GQDs	37
3.1.1 Microscopia electrónica de barrido	37
3.1.2 Espectroscopia Raman	38
3.1.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	41
3.2 Síntesis de GQDs y N-GQDs	43
3.2.1 Propiedades ópticas de las dispersiones coloidales de carbono	43
3.2.2 Espectroscopia de infrarrojo	49
3.2.3 Espectroscopia Raman	51
3.2.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	53
3.2.5 Microscopia electrónica de transmisión	60
3.3 Evaluación de los QDs como sensores fluorescentes	61
CAPÍTULO 4.....	64
BIBLIOGRAFÍA.....	66

LISTA DE TABLAS

TABLA	PÁGINA
Tabla 1 Reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de los QDs.	27
Tabla 2 Porcentaje atómico de las cinco muestras analizadas por XPS.	43
Tabla 3 Valores de rendimiento cuántico de los QDs	47
Tabla 4 Relación I_D/I_G de los QDs sintetizados.....	53
Tabla 5 Porcentaje atómico de los QDs sintetizados.....	55
Tabla 6 Relaciones de los picos C=C y C-N respecto al carbono de los QDs.	57

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PÁGINA
Fig. 1 Estructura 2D del grafeno como base para formar otras estructuras gráficas.	15
Fig. 2 Blancos para la ablación de: (a) grafito y (b) grafito con melamina.	29
Fig. 3 Configuración del equipo para la síntesis por ablación láser en medio líquido.	30
Fig. 4 Micrografías de SEM de (A) grafito y (B) grafito criomolido.	38
Fig. 5 Espectro Raman de: (a) grafito, (b) grafito criomolido, (c) grafito criomolido con tratamiento térmico, (d) grafito y melamina criomolidos y (e) grafito y melamina criomolidos con tratamiento térmico.	40
Fig. 6 Espectros de XPS de baja resolución de las muestras: (a) grafito, (b) grafito criomolido, (c) grafito criomolido con tratamiento térmico, (d) grafito y melamina criomolidos y (e) grafito y melamina criomolidos con tratamiento térmico.	42
Fig. 7 Espectros UV-Vis de los (a) GQDs y (b) N-GQDs.	45
Fig. 8 Espectros de fluorescencia de excitación y emisión de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.	46
Fig. 9 Fluorescencia de emisión a diferentes λ_{exc} de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.	49
Fig. 10 Espectros de infrarrojo de (a) QDs y (b) amplificación del espectro en la región de 2600-4000 cm^{-1}	50
Fig. 11 Espectros Raman de los (a) GQDs, (b) GQDs TT, (c) N-GQDs y (d) N-GQDs TT.	52
Fig. 12 Espectros de XPS de baja resolución de: (a) GQDs, (b) GQDs TT, (c) N-GQDs y (d) N-GQDs TT.	54
Fig. 13 Deconvolución del pico C1s de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.	56
Fig. 14 Representación esquemática de los N-GQDs.	58
Fig. 15 Deconvolución del pico N1s de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.	59
Fig. 16 (a) Imagen de TEM de los QDs. (b) Imagen de TEM de alta resolución (HRTEM) de los QDs. Inserto: patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).	60
Fig. 17 Respuesta de la fluorescencia de los QDs en presencia de distintos analitos.	61
Fig. 18 (a) Espectro de emisión de los GQDs TT a distintas concentraciones de TC. Inserto: fotografía de los GQDs TT en ausencia y presencia de TC bajo una lámpara UV. (b) Relación entre F/Fo y la concentración de la TC.	62
Fig. 19 (a) Espectro de emisión de los N-GQDs TT a distintas concentraciones de TC. Inserto: fotografía de los GQDs TT en ausencia y presencia de TC bajo una lámpara UV. (b) Relación entre F/Fo y la concentración de la TC.	63

ABREVIATURAS

PLALM	ablación por láser pulsado en medio líquido
cm	centímetros
cps	ciclos por segundo
DMF	N,N-dimetilformamida
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
eV	electronvolt
GB	gigabyte
GPa	gigapascal
°C	grados Celsius
h	horas
kV	kilovolt
μm	micrómetro
SEM	microscopia electrónica de barrido
TEM	microscopia electrónica de transmisión
AFM	microscopia de fuerza atómica
mm	milímetro
min	minutos
nm	nanómetros
ns	nanosegundos
NTs	nanotubos
CDs	puntos de carbono

N-CDs	puntos de carbono dopados con nitrógeno
CQDs	puntos cuánticos de carbono
GQDs	puntos cuánticos de grafeno
N-GQDs	puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno
rpm	revoluciones por minuto
s	segundos
TPa	terapascales
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
V	volts

RESUMEN

En los últimos años, ha habido una amplia investigación sobre puntos cuánticos (QD) basados en materiales 2D. En particular, los puntos cuánticos de grafeno (GQD) han atraído mucha atención debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, baja toxicidad y biocompatibilidad. Además, las propiedades optoelectrónicas pueden ser moduladas modificando la microestructura y el tamaño de los GQDs.

En este trabajo, se realizó la síntesis de GQD por ablación con láser pulsado en medio líquido, irradiando un objetivo de grafito en un medio líquido de dimetilformamida y utilizando un láser pulsado con longitud de onda 1064 nm. Para inducir modificaciones en el material, se preparó un blanco de grafito modificado con una fuente de nitrógeno (melamina). Los QD sintetizados se caracterizaron por espectroscopia de FTIR y Raman, además, para obtener información de la modificación y ambiente químico, los materiales fueron analizados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Las propiedades ópticas fueron evaluadas por absorción UV-Vis-NIR y espectroscopia de fluorescencia. La morfología y microestructura se analizó por microscopia electrónica de transmisión (TEM). Los GQD modificados mostraron un alto contenido de nitrógeno y una fuerte emisión de fluorescencia, atribuidos a la microestructura y funcionalización química en diferentes ambientes, sustitucional, pirrólico y amino. Los resultados de TEM mostraron que los QDs presentan estructura cristalina gráfitica. La morfología de los GQDS no se vio

modificada con tratamientos térmicos adicionales. Las dispersiones coloidales se estudiaron como sensores fluorescentes de biomoléculas tales como tetraciclina, dopamina y ácido úrico, mostrando resultados prometedores.

INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos de carbono (CQDs) son una clase de nanomateriales de carbono que han sido objeto de muchos estudios debido al potencial que presentan en aplicaciones tecnológicas [1,2]. Son materiales versátiles por sus propiedades como estabilidad química y térmica, baja toxicidad, buena solubilidad, biocompatibilidad y fotoluminiscencia, siendo esta última la de mayor interés [3-6]. Dentro de los CQDs se encuentran los amorfos, cristalinos y los GQDs [7-9]. Los GQDs constan de una o pocas capas de grafeno y presentan alta luminiscencia debido a los efectos de confinamiento cuántico, sus defectos de borde y los grupos funcionales en su superficie [10, 11].

Existen diversos métodos para la obtención de los CQDs que pueden ser clasificados en dos tipos: “bottom up” y “top down”. Las vías para sintetizar los CQDs por bottom up parten de pequeñas moléculas como ácido cítrico, celulosa o fullerenos, a través de técnicas como tratamientos hidrotermales [3,12], microondas [13] u oxidación química [14]. Las técnicas por top down para la síntesis de CQDs parten de estructuras macroscópicas como grafito, cabello, carbón activado o cáscara de coco. Dentro de estas técnicas están los tratamientos térmicos [16], oxidación química [7, 17], ablación laser [18-20] o electroquímicos [21,22].

Una propiedad ya muy estudiada de los CQDs es la luminiscencia, ésta puede ser modificada si cambia la composición química superficial.

Se cree que uno de los factores que tienen mayor impacto en las propiedades luminiscentes son los defectos superficiales. El grado de oxidación afecta directamente a la luminiscencia de los CQDs, ya que se ha observado que, a mayor contenido de oxígeno en la superficie, el band gap se ve reducido, produciendo un corrimiento hacia el rojo en la luminiscencia [23]. El dopar los CQDs es otro factor crucial en la optimización de las propiedades optoelectrónicas de estos materiales. El nitrógeno ha sido utilizando ampliamente para mejorar la fotoluminiscencia y el rendimiento cuántico. Distintos compuestos como aminas (primarias, secundarias o terciarias) y amidas han sido probados para potencializar las propiedades de los CQDs, mostrando excelentes resultados en la fotoluminiscencia y rendimiento cuántico [24-26].

Hasta ahora, la búsqueda para la obtención de los CQDs y su aplicación sigue siendo un gran campo de estudio. Distintas rutas de síntesis han resultado ser difíciles de llevar a cabo, utilizando solventes tóxicos o largos tiempos de experimentación. En este trabajo, se plantea la obtención de puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno por la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido, siendo una técnica rápida, que no ocupa de solventes tóxicos, ni subproductos contaminantes. Además de contribuir a la construcción de metodología para la producción escalable de GQDs para su aplicación como sensor.

CAPÍTULO 1

MARCO TEÓRICO

1.1 Materiales 2D

Los materiales nanoestructurados a base de carbono han sido una pieza fundamental para el avance de la nanotecnología. La optimización y desarrollo de nuevos materiales sigue siendo un campo de muchas investigaciones.

El interés en estos materiales se debe principalmente a las propiedades que presentan cuando se obtienen en escalas nanométricas, y se han clasificado de acuerdo a sus dimensiones, donde al menos una de ellas debe estar dentro de esta escala. Algunos materiales que se encuentran dentro de estas clasificaciones, son los fullerenos como materiales 0D, en los cuales sus 3 dimensiones son de escala nanométrica. Los nanotubos (NTs) como materiales 1D, con dos de sus dimensiones en escala nanométrica. El grafeno como material 2D, con sólo una de sus dimensiones en escala nanométrica. Y el grafito como

material 3D, que no presenta una sola dimensión en escala nanométrica [29,30].

El grafeno es un material 2D conformado de una sola lámina de átomos de carbono con hibridación sp^2 que forman una estructura de anillos de benceno. Es considerado como el material base de las formas gráficas de las demás dimensiones. Se puede envolver para formar fullerenos (0D), enrollar para formar nanotubos (1D), o apilar para formar grafito (3D). La **Fig. 1** ilustra cómo el grafeno es la base de los otros materiales gráficos [31].

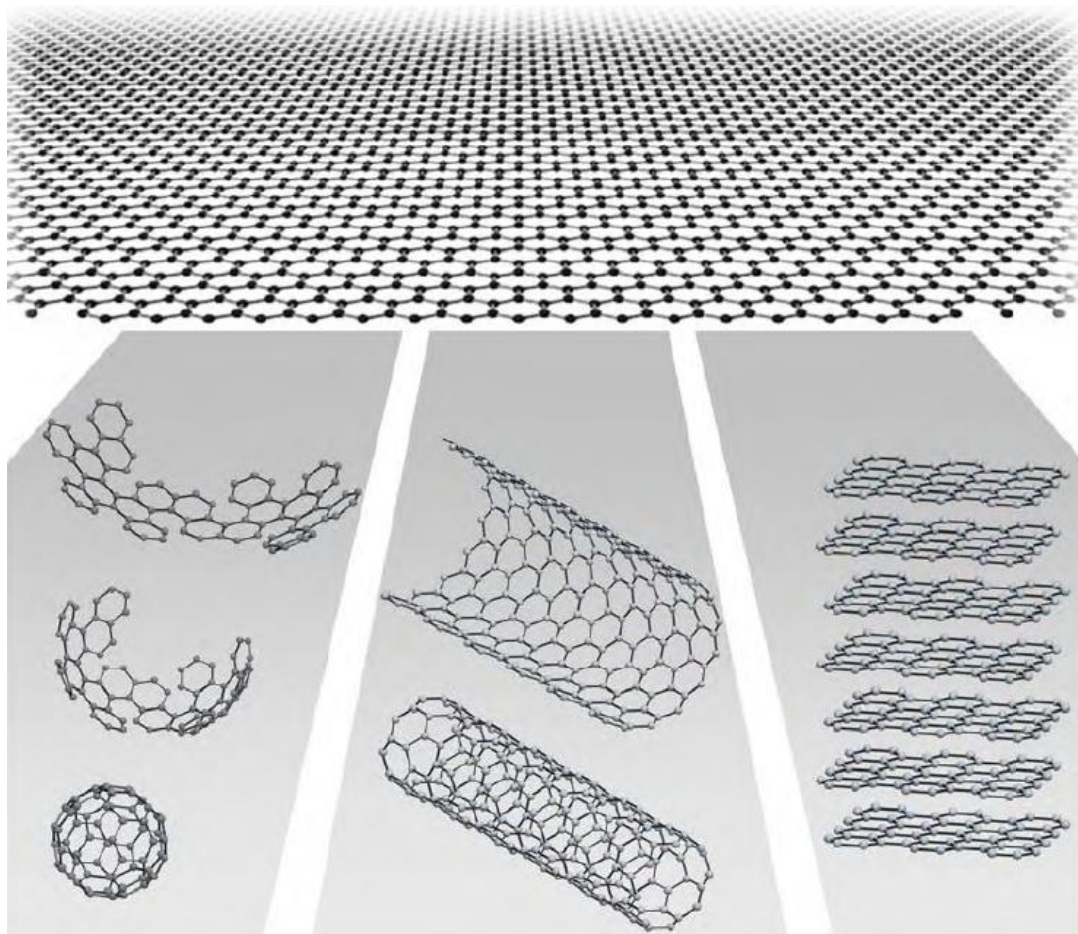


Fig. 1 Estructura 2D del grafeno como base para formar otras estructuras gráficas.

1.1.1 Propiedades del grafeno

Desde su descubrimiento en el 2004, el grafeno ha ido adquiriendo gran interés por muchos investigadores, debido principalmente a las propiedades electrónicas y mecánicas que presenta. Una característica muy peculiar del grafeno es su estructura de bandas. Las bandas de valencia y conducción se tocan en un punto (llamado punto de Dirac), presentando muy pocos estados electrónicos cerca del nivel de Fermi. Por tal motivo, se dice que el grafeno es un material con band gap cero [32,33].

El hecho de que las bandas de valencia y conducción se toquen en un sólo punto, hace que los electrones en la banda de valencia sean sensibles a cualquier cambio externo y puedan pasar a la banda de conducción fácilmente. Se ha reportado que, por efecto del campo eléctrico, el grafeno adquiere un comportamiento ambipolar, es decir, los portadores de carga en el grafeno pueden ser huecos o electrones, con concentraciones mayores que 10^{13} cm^{-2} y con movilidades de aproximadamente $10,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [33].

Algunos autores han nombrado al grafeno como el material más fuerte, mecánicamente hablando. En el 2008, Hone y colaboradores midieron algunas propiedades mecánicas del grafeno, obteniendo un módulo de Young de 1 TPa, lo cual lo hace un material muy rígido, y una

resistencia intrínseca de 130 GPa [34]. La principal razón de que el grafeno tenga estas propiedades mecánicas, se debe a la estabilidad de los enlaces sp^2 de su red hexagonal que evitan deformaciones en el plano.

1.1.2 Aplicaciones del grafeno

Debido a sus propiedades optoelectrónicas y físicas, el grafeno se ha utilizado como un material base para el desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos. Por ejemplo, se han reportado dispositivos para el almacenamiento de datos a base de óxido de grafeno, con capacidades de almacenamiento de 200 GB/cm³, lo cual sería aproximadamente 10 veces el almacenamiento de las memorias USB de 16 GB que actualmente se encuentran disponibles en el mercado. Otra área de gran interés, es el desarrollo de supercapacitores, que son dispositivos de almacenamiento de energía y son utilizados en la mayoría de los dispositivos electrónicos. Para el almacenamiento de energía, estos dispositivos requieren tener una alta área superficial, y debido a que el grafeno presenta un área superficial de 2630 m²/g, es un material que promete mucho para el desarrollo de estos dispositivos. La fabricación de electrodos para celdas solares es otra potencial aplicación del grafeno. La mayoría de los electrodos requieren platino para su funcionamiento, haciendo que el costo de fabricación sea elevado. Se ha reportado la obtención de un electrodo a base de grafeno con una eficiencia de conversión de energía apenas 0.2% menos que los electrodos a base de

platino. Esto reduciría el precio y contribuiría a la obtención de energía verde, aunque aún hay que seguir mejorando la eficiencia de estos electrodos [35].

1.2 Puntos cuánticos derivados de materiales 2D

Los puntos cuánticos son una clase de nanomateriales que normalmente presentan tamaños menores a los 10 nm. Debido al tamaño tan pequeño de estos materiales, se dice que los electrones se encuentran confinados en sus tres dimensiones y comienza a observarse un “comportamiento cuántico”. En estos sistemas los fenómenos físicos ya no se explican con la mecánica clásica, sino con los conceptos de la mecánica cuántica. Cuando el tamaño del punto cuántico es comparable a su radio de Bohr del excitón (distancia entre el electrón en la banda de conducción y el hueco que deja en la banda de valencia cuando éste es excitado), ocurre una cuantización de los niveles energéticos [36].

Los puntos cuánticos de carbono (CQDs), también llamados “carbon dots” (CDs) o “carbon nanodots” (CNDs), han adquirido un gran interés debido a sus propiedades optoelectrónicas, la gran disponibilidad de la materia prima y a su baja toxicidad, en comparación con otros puntos cuánticos de semiconductores inorgánicos (CdSe, InGaP). Desde su descubrimiento en el 2004, se observó que eran materiales fluorescentes,

y a partir de ahí comenzaron a surgir trabajos en la búsqueda de nuevas y mejores propiedades [37].

En la literatura, los CQDs son descritos como nanopartículas con un núcleo que contiene partes amorfas y cristalinas, pero a pesar de las zonas cristalinas que poseen, presentan baja cristalinidad. Por otro lado, existen los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), nanopartículas que poseen mayor cristalinidad y se caracterizan por presentar la estructura cristalina del grafeno monocapa o de pocas capas [38].

1.2.1 Síntesis de puntos cuánticos de grafeno

Dado que los GQDs prometen mucho en el campo de la nanotecnología, se han propuestos distintas rutas de síntesis, siempre con el objetivo de seguir mejorando la microestructura, reducir costos y generar la menor cantidad de residuos que puedan contaminar el medio ambiente.

Las propiedades finales de los QDs estarán influenciadas principalmente por la ruta de síntesis que se lleve a cabo. Los métodos de fabricación pueden ser clasificados en dos tipos, dependiendo la dirección en que se desarrolla el tamaño de los QDs: en “top-down” y “bottom-up”.

Las síntesis bottom-up utilizan como precursores pequeñas moléculas orgánicas como quitosano, ácido cítrico o carbohidratos. Entre los métodos de síntesis más comunes se encuentran los siguientes ejemplos:

- Síntesis por microondas: La síntesis de CQDs por este método ocurre a través de la polimerización asistida por microondas de las moléculas orgánicas, para que posteriormente ocurra una reacción de carbonización. Generalmente, la síntesis se lleva a cabo en un horno de microondas casero y se caracteriza por ser un proceso de bajo costo y tener altos rendimientos de reacción en tiempos cortos [4].
- Síntesis hidrotermal/solvotermal: En este método, la síntesis se realiza en un reactor autoclave, donde la solución del precursor orgánico se mantiene a altas temperaturas y altas presiones, para así llevar a cabo la carbonización del material [38]. Si el solvente en el que se encuentra el precursor es agua, la síntesis es hidrotermal, si el solvente es orgánico, se le llama solvotermal.

Por otro lado, las síntesis top-down parten de estructuras macroscópicas como grafito, carbón activado o nanotubos de carbono. De estas técnicas, las que más destacan son:

-
- Oxidación química: Este método consiste en calentar a reflujo el material que será la fuente de carbono, en una solución de un ácido fuerte. En presencia de un ácido concentrado, el material carbonoso estará expuesto a una fuerte oxidación, dando como resultado la formación de pequeñas nanopartículas [17].
 - Oxidación electroquímica: Esta síntesis se lleva a cabo a través de reacciones de oxidación y reducción en una celda electroquímica. Cuando un flujo de corriente es aplicado, el cátodo genera grupos hidroxilo. Así mismo, el ánodo puede formar radicales hidroxilos ($\cdot\text{OH}$) altamente activos. Estos radicales reacciona con el material a base de carbono del ánodo y dar lugar a la síntesis de los CQDs [39].
 - Ablación por láser pulsado: La síntesis por ablación consiste en irradiar el láser de alta energía sobre la superficie de una muestra sólida (target), en un ambiente gaseoso o en un medio líquido. Para la obtención de CQDs, los targets están hechos comúnmente de grafito, nanotubos de carbono o algún otro material rico en carbono. El láser provoca que la superficie del target se vaporice y se formen nanopartículas que estarán suspendidas en un gas o dispersas en un medio líquido [40].

1.2.1.1 Síntesis por ablación por láser pulsado en medio líquido

La síntesis por ablación por láser pulsado en medio líquido (PLALM) ha resultado ser la más sencilla de llevar a cabo, además que los CQDs pueden estar suspendidos en agua o algún solvente orgánico, que facilitaría su manejo.

Los procesos involucrados en la obtención de los CQDs son algo complejos, sin embargo, podemos describir cuatro etapas fundamentales.

- 1) En la primera etapa, ocurre la formación de una burbuja de plasma en la interfaz del sólido y el medio líquido, una vez que el pulso del láser llega a la superficie del target.
- 2) Una vez formado el plasma, llega otro pulso al target y parte de la energía es absorbida por el plasma, ocasionando la expansión de esta burbuja.
- 3) El medio líquido genera cierta presión sobre la burbuja, confinándola y evitando que siga expandiéndose. Dentro del plasma, se encuentra especies reactivas como átomos, moléculas, iones, electrones o partículas. Las altas presiones y altas temperaturas, promueven reacciones entre las mismas especies reactivas, y entre las especies y el medio líquido.
- 4) La última etapa consiste en el enfriamiento y condensación del plasma debido a la presión ejercida por el medio líquido. Una parte del plasma se condensará y se depositará de vuelta en la

superficie del target. La otra parte del plasma se condensará y quedará dispersa en el medio líquido. Esta última condensación da como resultado la síntesis de nanopartículas suspendidas en el medio.

Cabe destacar que es importante controlar los parámetros tanto del láser (longitud de onda del láser, energía del láser, duración del pulso, la fluencia y la frecuencia de repetición) como del medio líquido (espesor del líquido sobre la superficie del target, densidad, tensión superficial, viscosidad, constante dieléctrica, índice de refracción y propiedades térmicas), ya que estos determinarán el tamaño, la morfología y la composición química de los CQDs [40].

1.2.2 Propiedades de los puntos cuánticos de grafeno

Normalmente, los GQDs presentan absorción en la región UV, con una cola extendiéndose hasta la región visible. La absorbancia se debe principalmente a dos transiciones electrónicas: la transición π - π^* debido a las regiones sp^2 de los GQDs y la transición n - π^* debido a los enlaces C=O u otros grupos funcionales [21].

Una de las propiedades más interesantes y más estudiadas de estos materiales, es la fluorescencia. Se han propuesto diversos mecanismos para explicar la fluorescencia ya que aún no se sabe con exactitud su origen. Un mecanismo está asociado a las transiciones del band gap que

se originan por los dominios sp^2 . El otro mecanismo se asocia a defectos superficiales en los QDs originados por carbonos sp^3 u otros grupos funcionales. Estos defectos superficiales actúan como trampas energéticas entre los estados $C \pi$ y $C \pi^*$, cada uno con distintas propiedades de excitación y emisión. Esto da como resultado que los QDs emitan fluorescencia de distintos valores energéticos, concentrándose la mayor parte en el espectro visible [41].

1.3 Antecedentes

En los últimos años se ha ido incrementando el interés de los investigadores en cuanto al mejoramiento de las propiedades de los GQDs, o en buscar rutas de síntesis que requieran un menor tiempo de preparación, que contaminen lo menos posible el medio ambiente y que ayuden a la producción escalable de estos materiales. En esta sección se mostrarán algunos trabajos que sirvieron como base para la realización de este proyecto de tesis.

Thongpool, *et al.* [42] sintetizaron nanopartículas de carbono mediante PLALM. Partieron de una pastilla de grafito y la ablación la llevaron a cabo en N,N-dimetilformamida (DMF). La caracterización por SEM mostró una morfología esférica de las nanopartículas obtenidas, con tamaños entre los 80 y 130 nm. Las nanopartículas presentaron un

máximo de absorción de luz ultravioleta (274 nm) y emisión de luz verde-azul en 472 nm cuando se excitaban con luz de 400 nm.

Habiba, *et al.* [10] sintetizaron GQDs por PLALM, utilizando benceno como fuente de carbono y óxido de níquel como catalizador. Irradiaron la suspensión por 30 min con un láser pulsado de Nd:YAG de 1064 nm. Lograron obtener un tamaño promedio de los GQDs de 3.42 nm. Determinaron el número de capas de grafeno de los GQDs con la ayuda de un AFM en modo contacto, reportando un espesor de 1.5 nm, con lo cual concluyeron que estaban compuestos de 2 capas. Estos GQDs mostraron una fuerte luminiscencia de 450 nm cuando se excitaban con luz de 350 nm. Los GQDs presentan luminiscencia intrínseca debido a distintos factores como el confinamiento cuántico, su estructura de borde y los grupos funcionales.

Gong, *et al.* [5] reportaron la síntesis por microondas de carbon dots dopados con nitrógeno (N-CDs), partiendo de quitosano y 1,2-etilendiamina como fuente de carbono y nitrógeno, respectivamente. Utilizaron XPS para confirmar la incorporación de nitrógeno en los CDs, y observaron por TEM que había un incremento en el diámetro cuando el nitrógeno estaba presente. Así mismo, observaron que la incorporación de nitrógeno en los CDs incrementaba la intensidad de la emisión de fluorescencia.

1.4 Hipótesis

Los puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno sintetizados por la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido, presentan las propiedades ópticas y microestructurales para su aplicación como sensores fluorescentes de biomoléculas.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar los GQDs y N-GQDs mediante ablación por láser pulsado en medio líquido y estudiar las características microestructurales y su efecto sobre las propiedades ópticas y su uso como sensores fluorescentes.

1.5.2 Objetivos específicos

- 1) Preparar un blanco de ablación que contenga tanto la fuente de carbono como nitrógeno para la preparación de GQDs por ablación láser dopados con nitrógeno (N-GQDs).
- 2) Estudiar el efecto del dopaje con nitrógeno del blanco de ablación en la microestructura y propiedades ópticas de los N-GQDs.
- 3) Estudiar el desempeño de los N-GQD como detectores fluorescentes de biomoléculas.

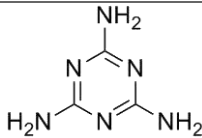
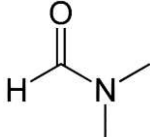
CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Materiales y reactivos

Los reactivos empleados para realizar este proyecto se enlistan en la **Tabla 1** y fueron utilizados tal y como se recibieron.

Tabla 1 Reactivos utilizados para la síntesis y caracterización de los QDs.

Reactivo	Proveedor	Estructura química
Grafito	Sigma-Aldrich	-
Melamina 99%	Sigma Aldrich	
N,N-dimetilformamida	Fermont	
Hemisulfato de quinina monohidratado 98%	Sigma-Aldrich	-
Ácido sulfúrico 96.6%	CTR Scientific	-

2.2 Métodos de preparación y caracterización

2.2.1. Preparación de las pastillas de grafito criomolido y grafito criomolido con melamina

Primero se prepararon los blancos para la ablación, como blanco una pastilla de grafito criomolido y otra de grafito criomolido con melamina, ambas con tratamiento térmico en atmósfera de argón. Para la obtención de los blancos para ablación, primero se colocaron por separado los polvos de grafito y grafito con 30% en peso de melamina en un molino criogénico SPEX SamplePrep 6770. Los parámetros del molino criogénico fueron los siguientes:

- No. de Ciclos 10
- Tiempo de pre-enfriamiento: 10 min
- Tiempo de molienda: 3 min
- Tiempo de enfriamiento: 2 min
- Frecuencia 15 cps

Una vez realizada la criomolienda, se hicieron las pastillas con un dado de 1 cm de diámetro colocando aproximadamente 1.2 g de material y prensándolo. Posteriormente, las dos pastillas fueron sometidas a un tratamiento térmico a 250 °C durante 3 h en una atmósfera de argón. Las pastillas se dejaron enfriar en la misma atmosfera de argón hasta temperatura ambiente. La **Fig. 2** muestra las dos pastillas que se obtuvieron y utilizaron para la ablación láser.

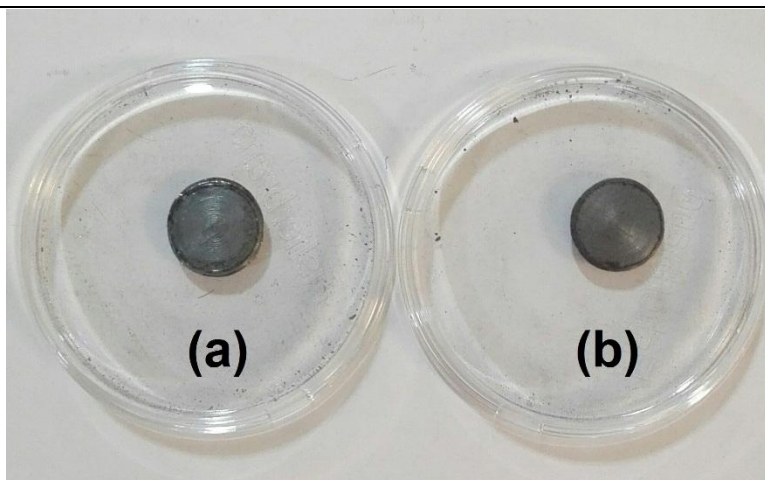


Fig. 2 Blancos para la ablación de: (a) grafito y (b) grafito con melamina.

2.2.2. Síntesis de los GQDs y N-GQDs

La síntesis de los QDs se realizó con un equipo de ablación con láser Nd:YAG (Solar Laser Systems, Modelo LQ-929). La **Fig. 3** muestra la configuración del equipo para llevar a cabo la síntesis. Se utilizó un láser pulsado de Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm, un duración por pulso de 10 ns y con una frecuencia de 10 Hz. La cantidad de solvente utilizado para la ablación fue de 15 ml, con una duración de la ablación de 3 min. Una vez terminada la ablación, las suspensiones fueron centrifugadas utilizando una ultracentrífuga marca BECKMAN X-22R a 9500 rpm durante 10 min para separar las partículas grandes que quedaron suspendidas o depositadas en el fondo del vial. Después, se le dio un tratamiento térmico de 90 °C por 72 h reservando la mitad del volumen de cada ablación. Las muestras fueron etiquetadas como GQDs,

GQDs TT, N-GQDs y N-GQDs TT para distinguir las muestras que tienen el tratamiento térmico.

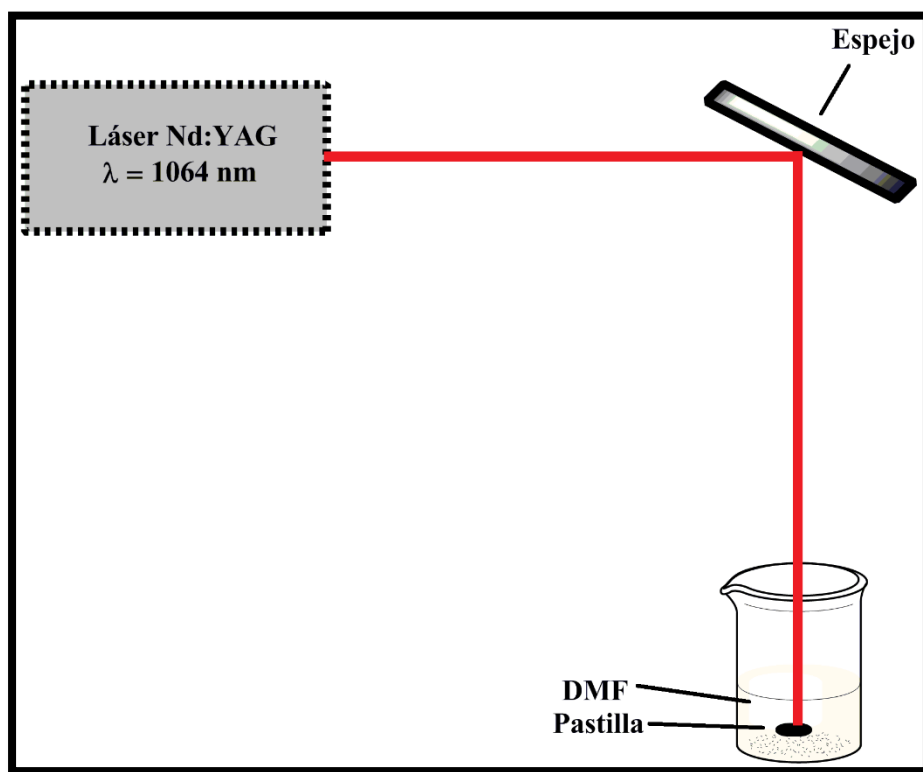


Fig. 3 Configuración del equipo para la síntesis por ablación láser en medio líquido.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Espectroscopia Raman

Los espectros de Raman fueron adquiridos en un Microscopio Raman DXR con láser de 532 nm – Thermo Scientific. La espectroscopia Raman nos proporciona información acerca de los modos vibracionales de las

moléculas presentes en la muestra, los cuales dependen del tipo de enlace químico que contengan las mismas moléculas. La técnica nos ayudó a determinar el cambio en el grado de cristalinidad de las muestras, tanto de los blancos, como de los QDs, al hacerles el criomolido y al tratarlos térmicamente. Para la caracterización de los QDs, se colocaron 2 ml de muestra en un vial con un sustrato de silicio en el fondo, y se dejaron secar por 24 h a 80 °C en un horno a vacío.

2.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos utilizando un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier marca Shimadzu IRTracer-100 equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada. Las muestras se analizaron depositando una gota de la dispersión sobre un cristal de diamante y se adquirieron los espectros en un rango de número de onda de 4000-600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . La espectroscopia infrarroja brinda información de los enlaces presentes en la muestra para la identificación de grupos funcionales en los QDs. Una diferencia entre ambas técnicas es que el principio de la espectroscopia infrarroja se basa en la absorción de la radiación incidente, mientras que la espectroscopia Raman se basa en la dispersión de la radiación incidente.

2.3.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Para estudiar los cambios en la composición elemental de cada muestra y en la microestructura todas las muestras fueron analizadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X utilizando un equipo Thermo Scientific K-Alpha con una radiación monocromática de Al-K α de 1486.6 eV. Se adquirieron espectros de baja y alta resolución de C, O y N llevando a cabo el análisis a una energía de paso de 200 eV y 30 eV, respectivamente. El ajuste de carga se realizó ajustando el pico de C1s adventicio a 284.8 eV. Para el análisis de los blancos, se colocó la muestra directamente sobre una cinta de carbono. Las muestras de QDs se prepararon de igual forma que para la caracterización por Raman.

2.3.4 Espectroscopia ultravioleta-visible

Las dispersiones después de la ablación-láser y del tratamiento térmico fueron analizadas mediante espectroscopia de UV-Vis en un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 5000 – Agilent Technologies.

El espectro de absorción UV-Vis permitió detectar la longitud de onda de máxima absorción de los QDs. Así mismo, se logró observar otro pico de absorción de menor intensidad. Ambos corresponden a las transiciones energéticas características de este tipo de materiales cuando se exponen a radiación UV-Vis. El rango de medición se realizó desde 200 nm hasta 800 nm, a una velocidad de escaneo de 600 nm/min.

2.3.5 Espectroscopia de fluorescencia

Las dispersiones coloidales antes y después del tratamiento térmico fueron analizadas mediante espectroscopia de fluorescencia en un Espectrofotómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS 55. Con esta técnica se obtuvieron los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de los QDs. Los espectros mostraron la longitud de onda de máxima excitación y la longitud de onda de máxima emisión. También se corrieron espectros a distintas longitudes de onda de excitación para observar si ocurría un corrimiento en la longitud de onda de emisión. Con el fin de obtener espectros con el menor ruido posible, se utilizaron aperturas de entrada y salida del haz de luz de 14.5 nm y 13.5 nm, respectivamente y una velocidad de escaneo de 100 nm/min. Para la medición del rendimiento cuántico se utilizaron los mismos slits.

2.3.6 Microscopia electrónica de barrido

Se analizaron muestras de grafito y grafito criomolido con y sin melamina en un microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM 200 – FEI, utilizando un voltaje de aceleración de 10 kV y una distancia de trabajo de 5 mm. Esta técnica se utilizó principalmente para observar el efecto de la criomolienda sobre el grafito. El equipo nos permitió ver el

tamaño de partícula antes y después del criomolido, así como el cambio estructural que sufrió el material.

2.3.7 Microscopia electrónica de transmisión

Las dispersiones coloidales fueron observadas en un Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución Titan G2 80-300 – FEI. Para analizar los QDs, se colocó una gota de muestra sobre una rejilla de cobre y se dejó secar. Con esta técnica de microscopia se pudo determinar el tamaño de los QDs sintetizados. Se utilizó para medir algunos parámetros de la estructura cristalina y se observaron las diferencias morfológicas entre los QDs amorfos y los QDs cristalinos. Las imágenes se adquirieron utilizando un voltaje de aceleración de 300 kV y para el tratamiento de datos las imágenes se analizaron con el programa Gatan Digital Micrograph.

2.4 Determinación del rendimiento cuántico de los QDs sintetizados

Para determinar el rendimiento cuántico, se utilizó un estándar de sulfato de quinina en ácido sulfúrico como solvente y soluciones diluidas de cada muestra de los QDs. Las soluciones fueron preparadas para que tuvieran una absorbancia por debajo de 0.05, esto con el fin de evitar saturaciones en el espectro de emisión de fluorescencia. Una vez medida

la absorbancia de cada solución, se obtuvo el espectro de emisión de fluorescencia a la longitud de onda de máxima excitación.

Para el cálculo del rendimiento cuántico se utilizó la **Ecuación 1**.

$$\Phi_F = \Phi_{F(Std)} \cdot \frac{F \cdot A_{Std} \cdot n^2}{F_{Std} \cdot A \cdot n_{Std}^2} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde Φ_F es el rendimiento cuántico de la muestra, $\Phi_{F(Std)}$ es el rendimiento cuántico del estándar (0.546, reportado en literatura [43]), F y F_{Std} son el área bajo la curva del espectro de emisión de fluorescencia de la muestra y el estándar, A_{Std} y A son la absorbancia del estándar y la muestra, y n , n_{Std} son el índice de refracción de la muestra y el estándar, respectivamente.

2.5 Evaluación de los QDs como sensores fluorescentes

Los QDs fueron utilizados como sensores fluorescentes para detectar distintas moléculas en solución acuosa. Las moléculas utilizadas fueron dopamina (DA), tetraciclina (TC), ácido úrico (AU) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se graficó el cambio en la intensidad de la fluorescencia para cada analito, en términos de F/F_0 , donde F y F_0 son la intensidad de la fluorescencia de los QDs en presencia y en ausencia del analito, respectivamente. Esto con el fin de determinar a qué analito eran más selectivos los QDs. Para realizar las pruebas, se mezclaron 2 mL de

QDs con 1 mL de analito (200 μM para DA, TC y AU, y 70.4 mM para H_2O_2) y se dejó reaccionar por 5 min. Los espectros de fluorescencia se obtuvieron con una λ_{exc} de 355 nm y con las mismas condiciones descritas en la sección **2.3**. Una vez determinada la selectividad del método, se midieron los espectros de emisión a distintas concentraciones de analito (5-200 μM) y se obtuvo una ecuación de regresión lineal.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación de los blancos de GQDs y N-GQDs

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos de la caracterización química y estructural de las pastillas para la ablación. La caracterización se realizó en cada paso llevado a cabo hasta la obtención de las pastillas. Por lo tanto, fueron 5 las muestras caracterizadas: (a) grafito, (b) grafito criomolido, (c) grafito criomolido con tratamiento térmico en argón, (d) grafito con 30%P de melamina criomolido y (d) grafito con 30%P de melamina criomolido y con tratamiento térmico en argón.

3.1.1 Microscopía electrónica de barrido

La **Fig. 4** muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido del grafito y el grafito sometido a criomolienda. El grafito presentó hojuelas compuestas de láminas apiladas características del arreglo

cristalino del mismo material (**Fig. 4A**). Después de la criomolienda se pudieron observar hojuelas de un tamaño mucho menor, como lo muestra la **Fig. 4B**. Además de la reducción en el tamaño, se puede observar la presencia de bordes irregulares inducidos por la fractura y algunas hojuelas presentan una aparente exfoliación de las láminas. Estas características podrían facilitar el proceso de ablación sobre el material y así obtener un mayor rendimiento de partículas en el medio líquido.

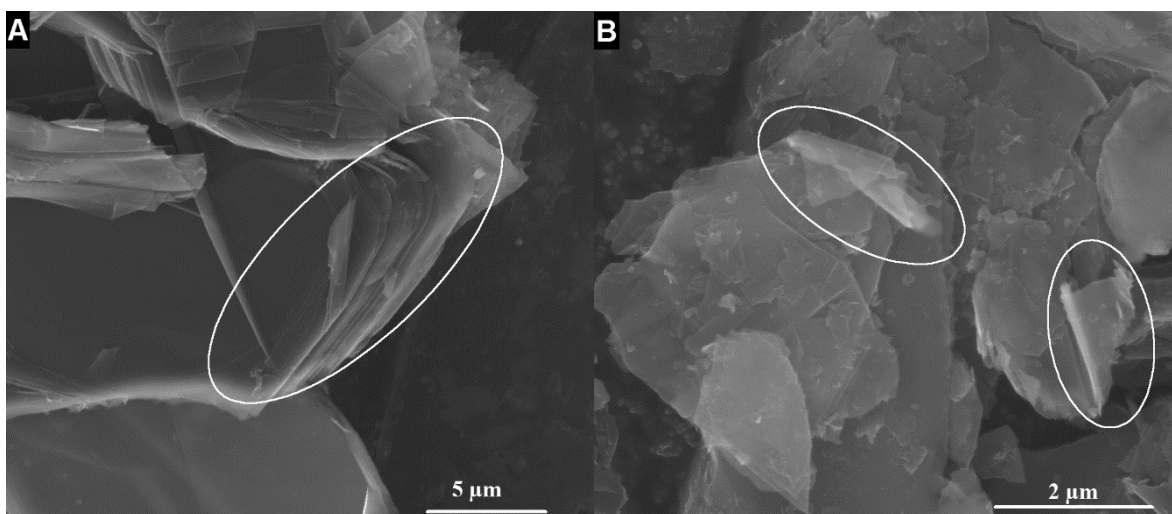


Fig. 4 Micrográficas de SEM de (A) grafito y (B) grafito criomolido.

3.1.2 Espectroscopia Raman

La **Fig. 5** presenta los espectros Raman de los materiales precursores de los blancos de ablación partiendo del grafito, grafito criomolido, grafito criomolido con tratamiento térmico, la muestra compuesta de grafito y melamina criomolidos y el mismo grafito con tratamiento térmico. Los espectros de Raman de los blancos de ablación muestran dos picos característicos de los materiales a base de carbono. En la **Fig. 5** se

aprecia una banda a 1586 cm^{-1} , llamado banda G, y está asociado al estiramiento de los enlaces C-C sp^2 de los anillos aromáticos presentes en el grafito. Mientras más intensa sea esta banda, el material tendrá un mayor grado de cristalinidad. Otra banda que domina el espectro de los materiales se observa a 1350 cm^{-1} , es llamada banda D, y se asocia al desordenamiento de los planos aromáticos, ya sea por la incorporación de heteroátomos (O, N, S, etc.) o por defectos estructurales.

En la **Fig. 5** también se reporta la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G), para las 5 muestras analizadas. Esta relación nos indica un grado de ordenamiento en materiales carbonosos. La muestra de grafito presenta una relación I_D/I_G de 0.04, indicando que es un material altamente ordenado y con pocos defectos (**Fig. 5a**). Para la muestra de grafito criomolido, la relación aumenta a 0.36, debido principalmente a los defectos estructurales causados por la criomolienda y no tanto por defectos de heteroátomos. Esto es consistente con lo observado en las imágenes de SEM, la presencia de bordes irregulares causadas por el rompimiento de las hojuelas disminuye los dominios sp^2 del material. En el blanco de ablación que corresponde a la muestra preparada después del tratamiento térmico (**Fig. 5c**) la relación baja a 0.30 debido a que el tratamiento térmico incrementa el ordenamiento estructural.

Para las muestras preparadas con melamina se observa que durante la criomolienda (**Fig. 5d**) y después del tratamiento térmico (**Fig. 5e**) presentaron un comportamiento similar a las muestras que contenían solo

grafito. Sin embargo, el cálculo de la relación I_D/I_G , revela que los dominios sp^2 resultaron con menor alteración, lo que sugiere la presencia de una menor proporción de defectos, lo cual es probablemente se debió a que la melamina pudo haber actuado como lubricante durante el tratamiento por molienda.

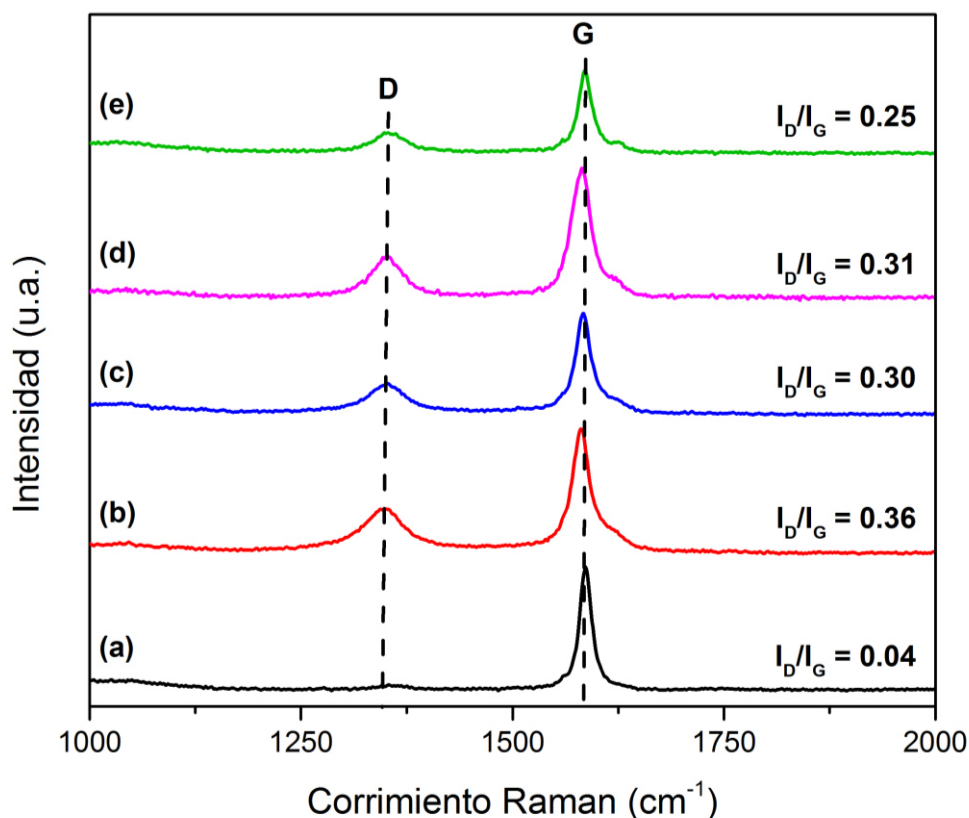


Fig. 5 Espectro Raman de: (a) grafito, (b) grafito criomolido, (c) grafito criomolido con tratamiento térmico, (d) grafito y melamina criomolidos y (e) grafito y melamina criomolidos con tratamiento térmico.

3.1.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

La composición y ambiente químico de los blancos de ablación, así como los materiales precursores fueron analizados por XPS. Los espectros de baja resolución para las muestras de grafito, grafito criomolido, grafito criomolido con tratamiento térmico, y las muestras que contienen nitrógeno de grafito y melamina criomolidos con y sin tratamiento térmico se presentan en la **Fig. 6**. Se observa la presencia de 2 picos de fotoemisión en todas las muestras; el pico correspondiente al C (1s) a una energía de amarre de 285 eV y el pico de O (1s) a 533 eV para todas las muestras. Para las muestras que preparadas con melamina aparece un pico adicional a 400 eV, correspondiente al N (1s) derivado de la melamina. Se observó que durante el tratamiento térmico de estas muestras gran parte de la melamina se separaba del grafito por evaporación, sin embargo, estos resultados muestran que después del tratamiento térmico existe precursor del nitrógeno y con esto, que el proceso para la preparación de un blanco de ablación fue exitoso.

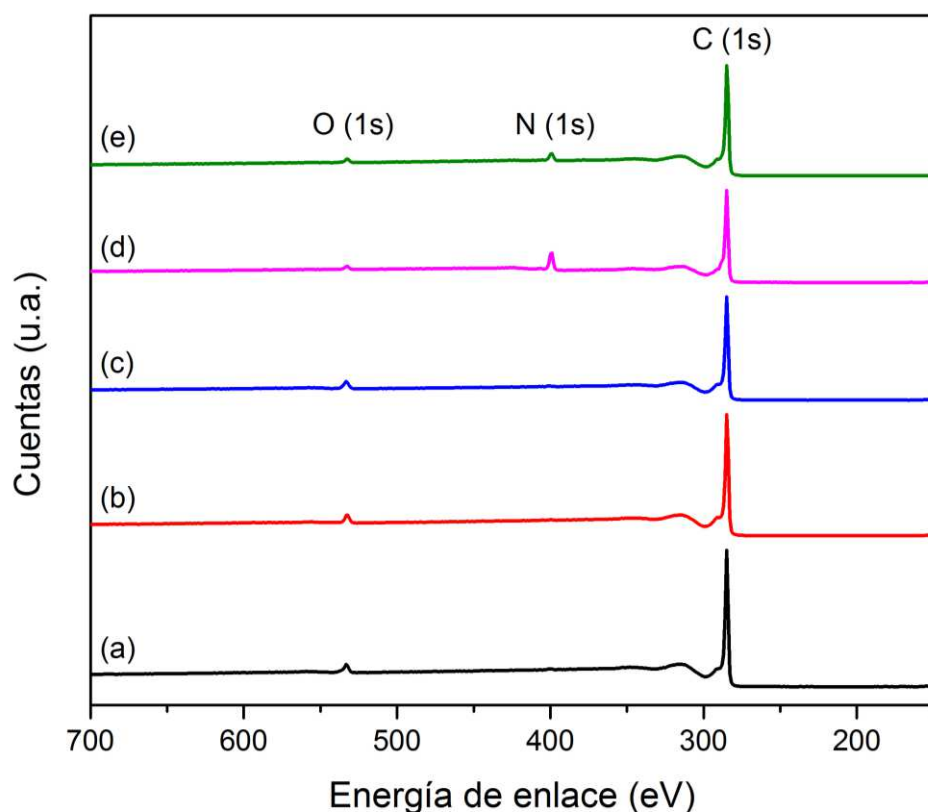


Fig. 6 Espectros de XPS de baja resolución de las muestras: (a) grafito, (b) grafito criomolido, (c) grafito criomolido con tratamiento térmico, (d) grafito y melamina criomolidos y (e) grafito y melamina criomolidos con tratamiento térmico.

En la **Tabla 2** se reportan los porcentajes atómicos de cada muestra analizada en la **Fig. 6**, calculado a partir del espectro de XPS de alta resolución de cada elemento. Para la muestra obtenida de la criomolienda de grafito con melamina, el contenido de nitrógeno llega hasta un 11.46%. Después del tratamiento térmico el contenido de nitrógeno se reduce hasta un 4.34%, debido a la evaporación y arrastre por el flujo de

gas durante el tratamiento térmico, que finalmente disminuye la fracción de melamina en el compuesto.

Tabla 2 Porcentaje atómico de las cinco muestras analizadas por XPS.

Muestra	% atómico		
	C	O	N
Grafito	95.79	4.21	-
Grafito criomolido	96.05	3.95	-
Grafito criomolido con T.T.	95.63	4.37	-
Grafito/melamina criomolidos	86.96	1.58	11.46
Grafito/melamina criomolidos con T.T.	93.96	1.70	4.34

3.2 Síntesis de GQDs y N-GQDs

Se presentarán los resultados obtenidos de los QDs sintetizados por PLALM, siendo cuatro muestras las caracterizadas: GQDs con y sin tratamiento térmico y N-GQDs con y sin tratamiento térmico.

3.2.1 Propiedades ópticas de las dispersiones coloidales de carbono

La **Fig. 7a** muestra los espectros de UV-Vis de los QDs sintetizados antes y después del tratamiento térmico. Se observa una banda de absorción alrededor de los 270 nm y otras alrededor de los 325, 375 y 400 nm, las cuales están cercanas a lo reportado en literatura [3, 44]. La primera banda a 270 nm está asociado a la transición π - π^* de los enlaces sp^2 C=C lo que indica una microestructura π conjugada, mientras que las bandas entre 300 y 400 nm se deben a las transiciones n - π^* asociadas a

los enlaces C-N, C=N y C=O. En la figura se observa además el espectro de absorción de la muestra de QDs después del tratamiento térmico donde aparece una sola banda de adsorción en 325 nm asociada a transiciones $n-\pi^*$. La desaparición de los hombros en el espectro indica la remoción de grupos funcionales. Además, la incorporación de unidades de nitrógeno posiblemente como grupos pirrólicos o piridínicos que contribuyen a la intensidad de la banda en 325 nm.

Respecto a la caracterización óptica de las muestras preparadas utilizando el blanco de ablación de grafito/melamina los espectros de absorción con y sin tratamiento térmico se presentan en la **Fig. 7b**. Estos espectros presentan bandas más definidas, una en 270 nm asociada a las transiciones $\pi-\pi^*$ y dos más a 325 y 375 nm asociadas a transiciones $n-\pi^*$. De igual manera que en las muestras preparadas sólo con grafito, después del tratamiento térmico, sólo se observa una banda de absorción en 325 nm, la cual de acuerdo con la literatura puede atribuirse al efecto de los orbitales no enlazantes de nitrógenos piridínicos y pirrólicos [44].

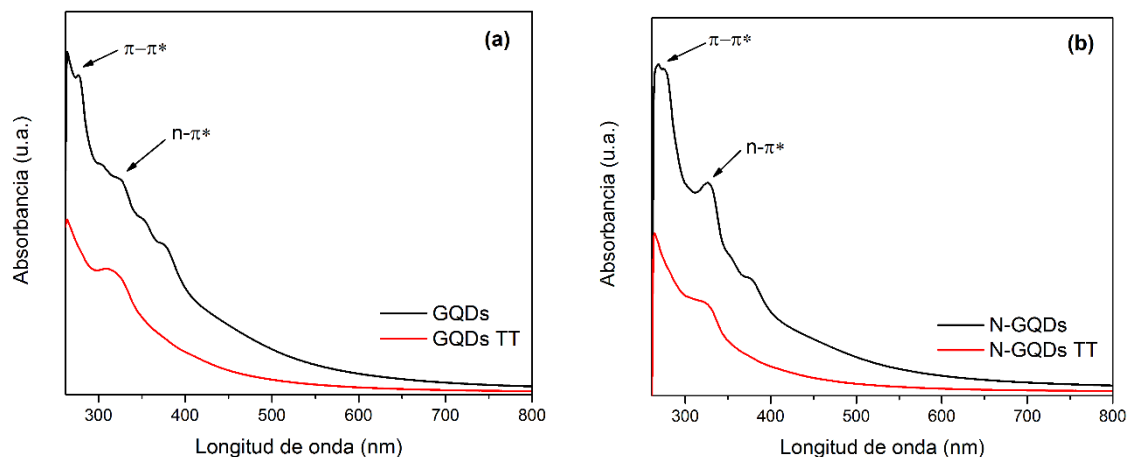


Fig. 7 Espectros UV-Vis de los (a) GQDs y (b) N-GQDs.

Se obtuvieron las propiedades fotoluminiscentes de los QDs. La **Fig. 8** muestra los espectros de fluorescencia (PL) de excitación y emisión de los QDs sintetizados. Para todos los casos, se observa un pico de excitación en aproximadamente 385 nm debido a la transición $\pi-\pi^*$. El espectro de excitación presentó un pico máximo en los ~ 355 nm, asociado a la transición $\pi^*-\pi$. Se observa que el espectro se extiende hasta la región visible (~ 430 nm), debido a las transiciones π^*-n derivadas de los grupos funcionales presentes en los QDs. El espectro de emisión de PL la dispersión coloidal de GQDs presenta un máximo de emisión en 460 nm (**Fig. 8a**). La emisión en los GQDs se atribuye a factores como el confinamiento cuántico y las interacciones radiativas asociadas a su estructura tales como $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$. Después del tratamiento térmico, los espectros de intensidad de luminiscencia en emisión y excitación no sufren cambios significativos, en los mismos parámetros de análisis los máximos observados en el espectro no sufren cambio aparente (**Fig. 8b**).

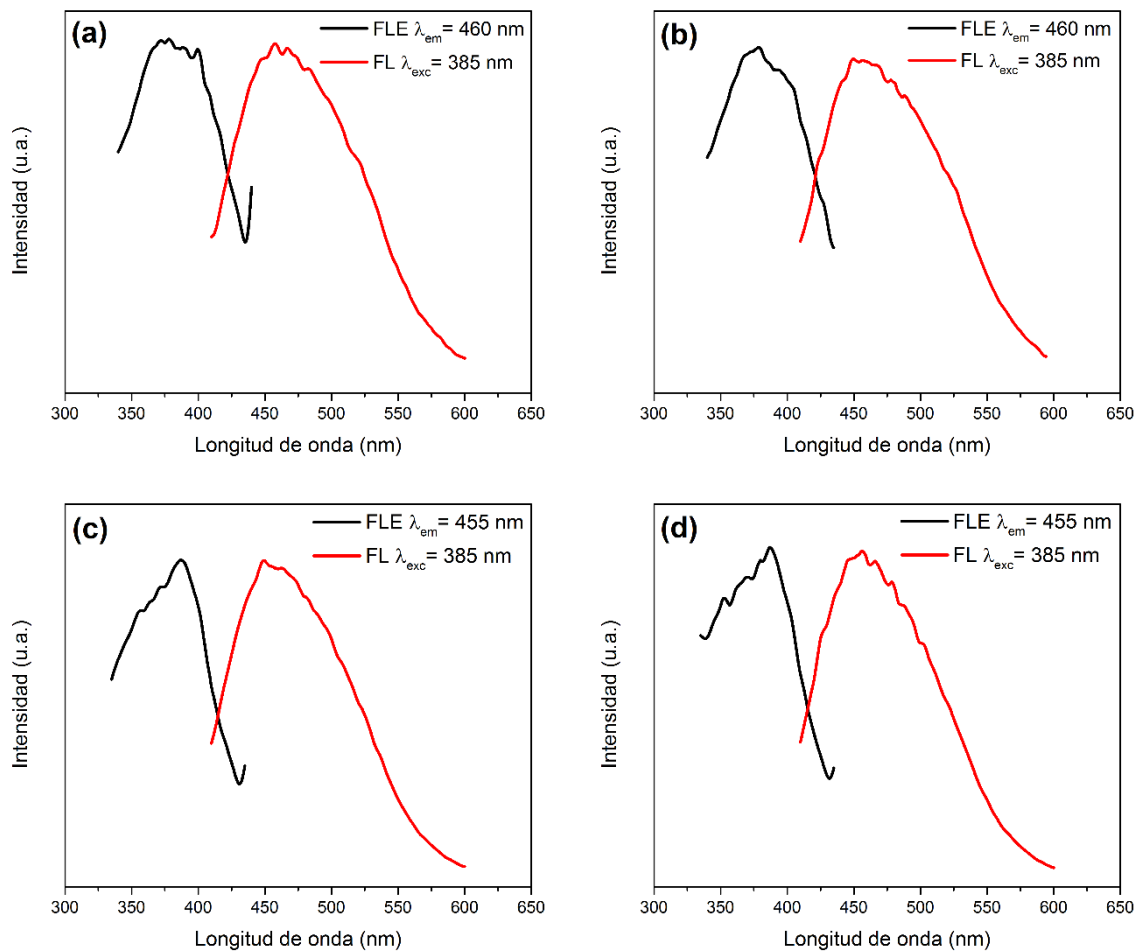


Fig. 8 Espectros de fluorescencia de excitación y emisión de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.

Las propiedades de PL de las dispersiones coloidales preparadas usando el blanco de ablación con melamina fueron también evaluadas adquiriendo los espectros de intensidad de fotoluminiscencia en emisión y excitación (**Fig. 8c** y **Fig. 8d**). Se puede observar que el espectro de excitación permanece casi sin modificación, sin embargo, el máximo de emisión se desplazó hacia el UV 5 nm, este cambio es despreciable cuando se observa que el espectro presenta una banda amplia de emisión.

El desplazamiento pudo haber surgido como resultado de los cambios microestructurales en las partículas coloidales de carbono. Este efecto ya se ha reportado y se le atribuye a la fuerte afinidad electrónica que tiene el nitrógeno [45]. Así también, se observa que el comportamiento de PL no es fuertemente influenciado por el tratamiento térmico.

A pesar de observar pequeños cambios en la caracterización por PL, uno de los factores reportados que es altamente sensible a cambios microestructurales es el rendimiento cuántico. Los valores de rendimiento cuántico para cada muestra se obtuvieron con la **Ecuación 1**. La **Tabla 3** muestra el resultado de cada muestra.

Tabla 3 Valores de rendimiento cuántico de los QDs

Muestra	Rendimiento cuántico
GQDs	40.53 %
GQDs TT	60.60 %
N-GQDs	46.70 %
N-GQDs TT	31.20 %

Otra propiedad muy estudiada de los QDs es la λ_{em} dependiente de la λ_{exc} . En la **Fig. 9** se muestran los espectros de fluorescencia para los QDs,

observándose un cambio en la emisión hacia longitudes de onda más grandes a medida que se incrementa la longitud de onda de excitación. La emisión sufre una disminución en intensidad y un corrimiento hacia el rojo con un cambio de 75 nm, cuando la λ_{exc} cambia de 370 nm a 470 nm. Este comportamiento dependiente de la λ_{exc} ya ha sido observado [46], y podría ser explicado por las transiciones π^* -n generadas por grupos funcionales presentes en los QDs. La presencia de grupos funcionales en los QDs genera diversos niveles energéticos entre los estados π y π^* (conocidos como “estados superficiales”), produciendo transiciones electrónicas de menor energía que resultan ser dominantes en la λ_{em} cuando los QDs son irradiados con cierta longitud de onda. Los resultados de IR y XPS confirman la presencia de grupos funcionales que pueden ser generadores de los estados superficiales. Este comportamiento se observa en las cuatro muestras estudiadas lo que sugiere que es una condición de la microestructura inducida por las condiciones de preparación durante la síntesis por PLALM.

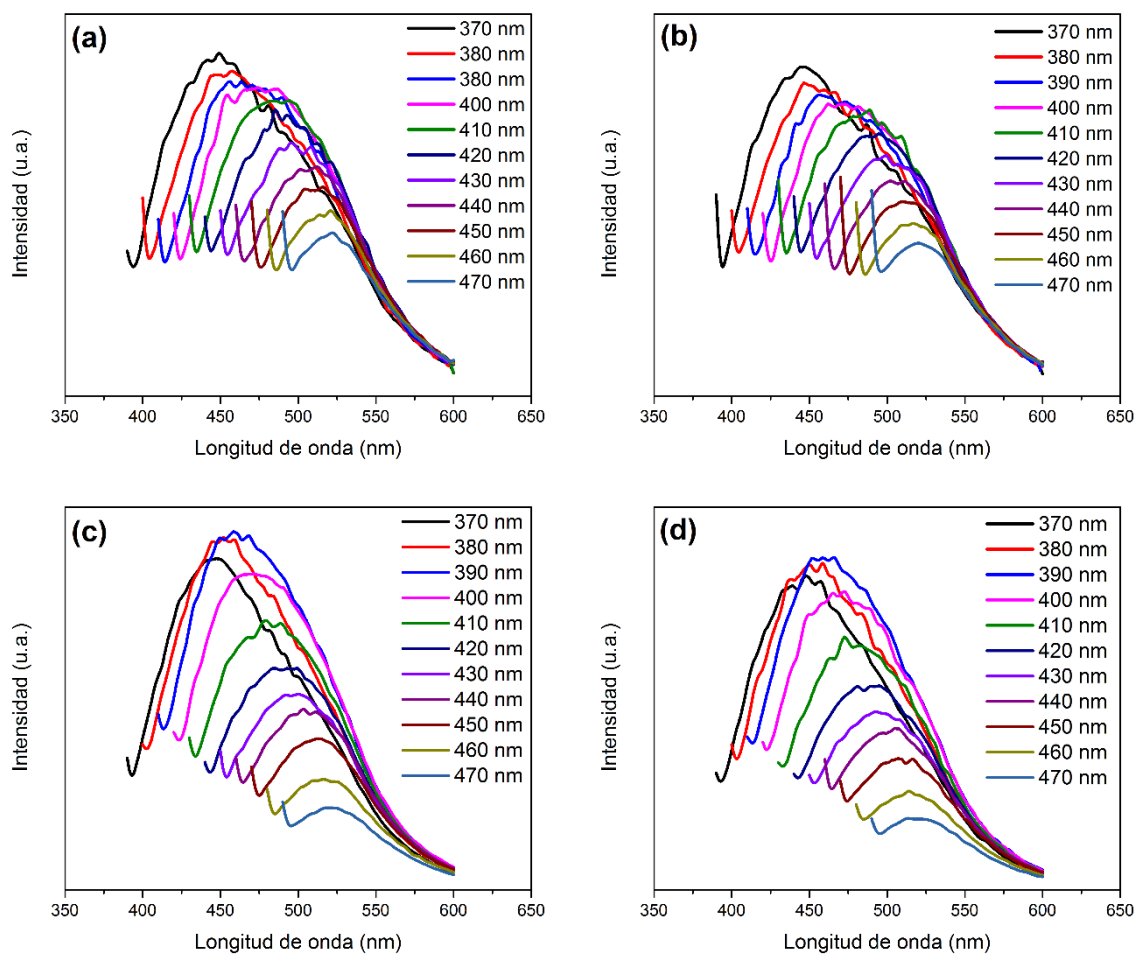


Fig. 9 Fluorescencia de emisión a diferentes λ_{exc} de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.

3.2.2 Espectroscopia de infrarrojo

La estructura química de los QDs fue estudiada mediante espectroscopia de infrarrojo, para confirmar la presencia de grupos funcionales en los QDs sintetizados. La **Fig. 10a** muestra los espectros correspondientes a cada muestra; GQDs, con y sin tratamiento térmico y los N-GQDs con y sin tratamiento térmico. Todos los espectros presentan una banda de absorción a 1650 cm^{-1} correspondiente a la vibración de

estiramiento de los enlaces $C=C$ sp^2 . Las bandas de absorción observadas a 1383 cm^{-1} y 2930 cm^{-1} se deben a la vibración de flexión y estiramiento de los enlaces CH_3 , respectivamente. La banda en 2856 cm^{-1} es debido a la vibración de estiramiento de los enlaces CH_2 con hibridación sp^3 y el pico en 657 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión de los CH_2 aromáticos. Las absorciones en 1087 cm^{-1} y 1255 cm^{-1} indican la presencia de grupo C-O y C-N, respectivamente. La banda de absorción en aproximadamente 3500 cm^{-1} se debe a los grupos OH/NH. Como se observa en los espectros de la **Fig. 10a**, en la región de $2600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ no se logran apreciar las bandas de absorción ilustradas en la **Fig. 10b** debido a que hay muy pocos grupos funcionales presentes en los QDs, lo cual concuerda con los resultados de XPS.

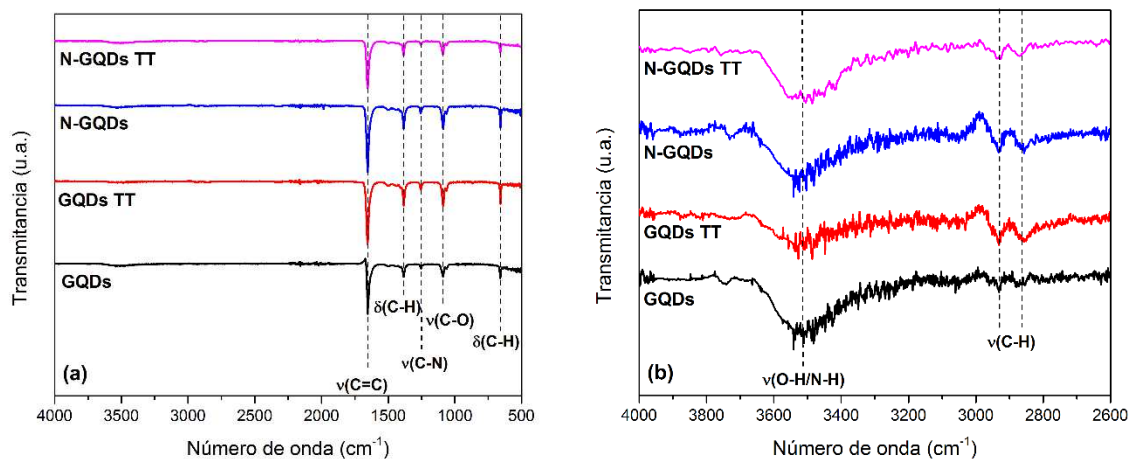


Fig. 10 Espectros de infrarrojo de (a) QDs y (b) amplificación del espectro en la región de $2600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

3.2.3 Espectroscopia Raman

Debido al proceso de ablación, se esperaba obtener QDs con un mayor desorden estructural al que tenían las pastillas, esto fue confirmado mediante la espectroscopia Raman. En la **Fig. 11** se muestran los espectros Raman de los QDs obtenidos por PLALM, en los cuales todos presentaron dos bandas con un máximo en $\sim 1315\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$. El pico en 1585 cm^{-1} correspondiente a la banda G, está relacionado con los modos vibracionales de los carbonos sp^2 en las cadenas o anillos aromáticos presentes en la estructura grafítica. Por otro lado, la banda D presente en 1315 cm^{-1} se relaciona al desordenamiento de los planos aromáticos, ya sea por heteroátomos o defectos estructurales. Para todos los casos se observa una banda D intensa, lo que sugiere que los QDs sintetizados pueden presentar cierto desorden en la estructura cristalina.

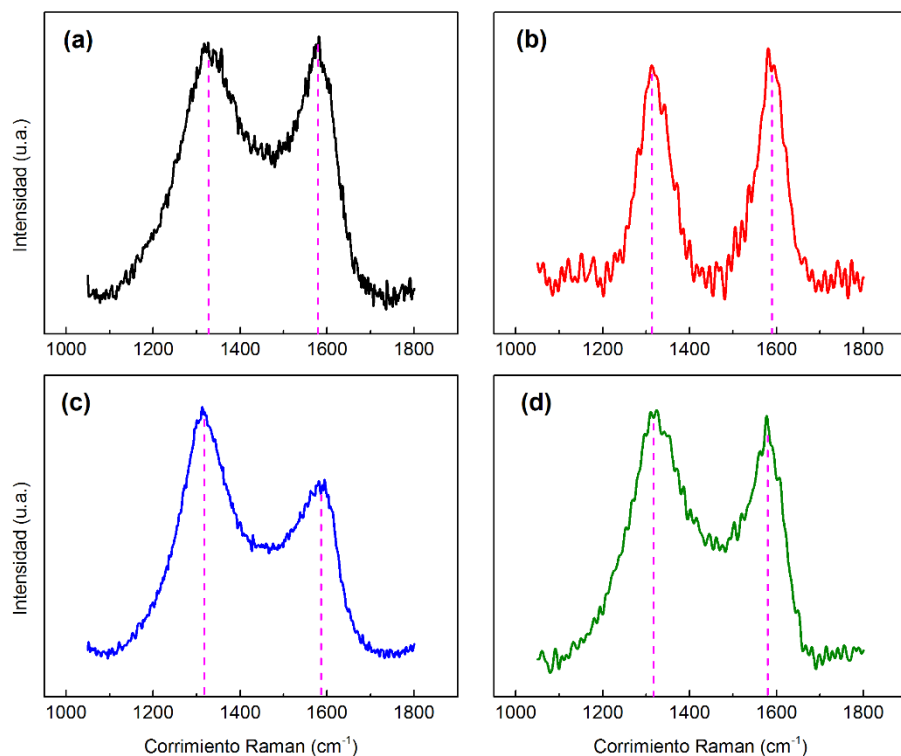


Fig. 11 Espectros Raman de los (a) GQDs, (b) GQDs TT, (c) N- GQDs y (d) N-GQDs TT.

Se calculó la relación entre las intensidades de los dos picos (I_D/I_G) para comparar el orden estructural entre los QDs obtenidos. En la

Tabla 4 se presentan los valores de I_D/I_G obtenidos. Se observó que la relación I_D/I_G disminuyó con el tratamiento térmico, indicando que el tratamiento térmico puede disminuir los defectos en los QDs y mejorar su calidad. La disminución de la relación I_D/I_G es un indicativo del crecimiento de la región π conjugada de las estructuras de carbono lo cual puede ocurrir además de la eliminación de grupos funcionales.

Tabla 4 Relación I_D/I_G de los QDs sintetizados.

Muestra	I_D/I_G
GQDs	0.98
GQDs TT	0.92
N-GQDs	1.43
N-GQDs TT	1.02

3.2.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

Para la determinación de la composición química de los QDs sintetizados las muestras se analizaron mediante XPS. Los espectros de baja resolución se muestran en la **Fig. 12**. Todos los espectros presentan al menos dos picos de fotoemisión a energías de enlace de 285 y 533 eV, correspondientes al C (1s) y O (1s), respectivamente. Además, dos de los espectros correspondientes a la muestra de N-GQDs con y sin tratamiento térmico presentan claramente un pico a 400 eV asociado al N (1s). Sin embargo, las muestras preparadas con blancos de ablación de grafito sin melamina mostraron evidencia de dopado con N. En los espectros de baja resolución de XPS presentan una pequeña contribución poco visible. Este resultado en conjunto con los resultados de la espectroscopia infrarroja, confirman la incorporación de nitrógeno en la estructura de los QDs.

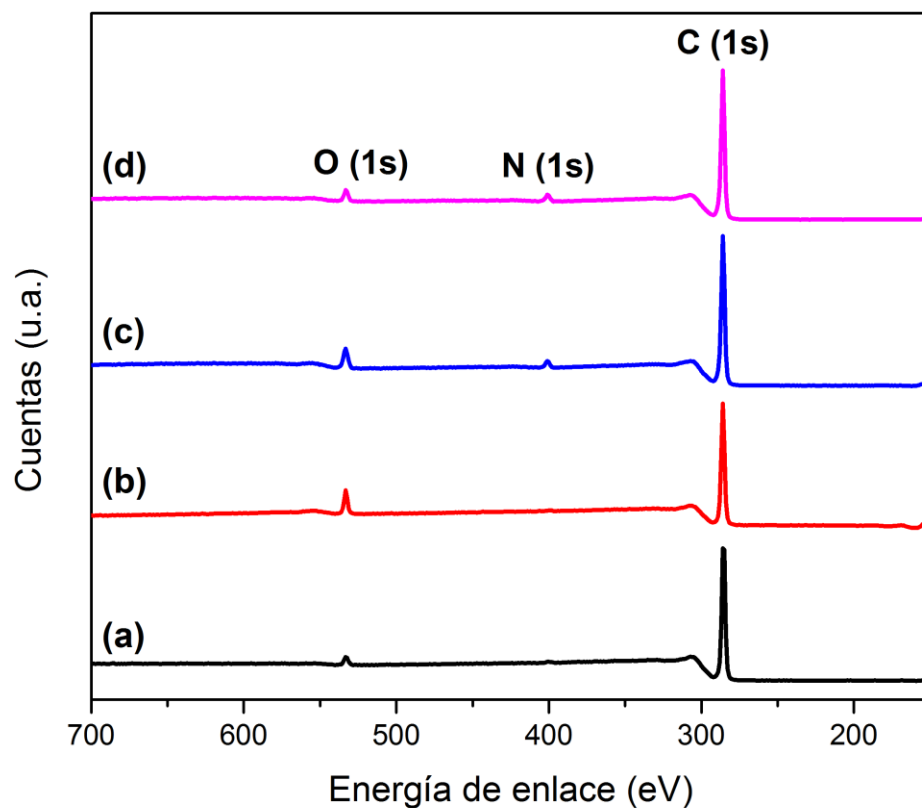


Fig. 12 Espectros de XPS de baja resolución de: (a) GQDs, (b) GQDs TT, (c) N-GQDs y (d) N-GQDs TT.

Se calculó el porcentaje atómico de los QDs a partir de los espectros de alta resolución para cada elemento, el cual es mostrado en la **Tabla 5** para cada muestra. Las dos muestras sin tratamiento térmico muestran un porcentaje bajo de nitrógeno, después de ser tratadas térmicamente, este porcentaje aumenta debido al incremento de enlaces C-N en la estructura de los QDs.

Tabla 5 Porcentaje atómico de los QDs sintetizados.

Muestra	% atómico		
	C	O	N
GQDs	97.42	1.94	0.64
GQDs TT	92.16	5.25	2.59
N-GQDs	95.44	4.18	0.38
N-GQDs TT	93.24	3.56	3.20

La **Fig. 13** muestra la deconvolución del pico C1s para los QDs. Para todas las muestras se observan dos picos principales en 284.8 y 285.6 eV, que corresponden al carbono sp^2 (C=C) y al carbono sp^3 (C-N), respectivamente. Además, se observan otros 3 picos en menor proporción ubicados en aproximadamente 283.6 eV (C-H), 286.5 eV (C-O) y 287.6 eV (C=O). Las muestras sin el tratamiento térmico parecen mostrar muy pocas diferencias en cuanto a su composición. Para las muestras con el tratamiento térmico, se observa una mayor aportación del pico C-N. Para corroborarlo, se calcularon las relaciones de los picos de C=C y C-N respecto al carbono total.

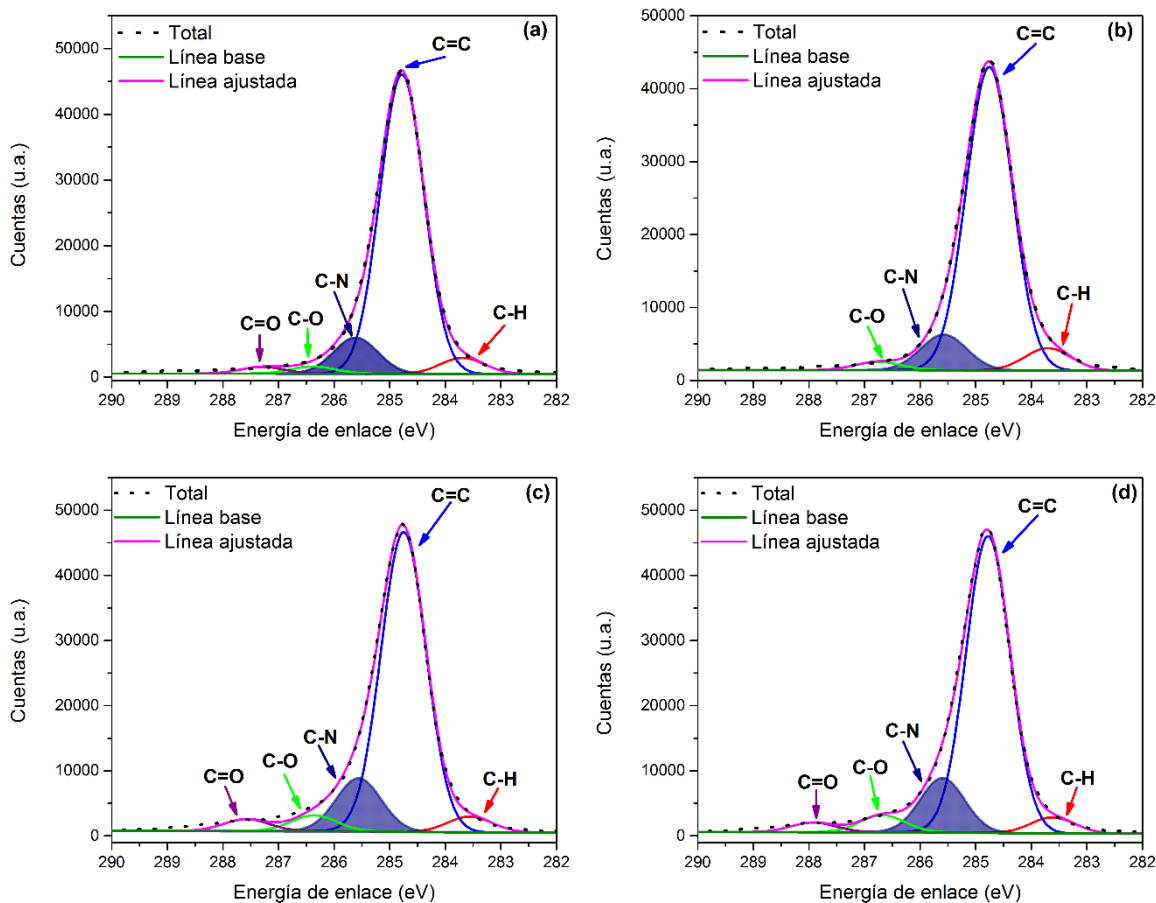


Fig. 13 Deconvolución del pico C1s de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.

La

Tabla 6 muestra la relación de los picos con respecto al carbono. Los resultados de la tabla indican que, en las muestras sin el tratamiento térmico, la relación de los picos no presenta cambios significativos. Sin embargo, la relación del pico C-N aumenta con el tratamiento térmico, esto puede ser debido a que el tratamiento térmico promueve la reacción entre el carbono de los QDs y el nitrógeno presente en el medio de dispersión (DMF).

Tabla 6 Relaciones de los picos C=C y C-N respecto al carbono de los QDs.

Muestra	Relación de picos	
	C=C/C	C-N/C
GQDs	0.806	0.0968
GQDs TT	0.740	0.131
N-GQDs	0.807	0.0945
N-GQDs TT	0.741	0.135

Para observar en qué forma se incorpora el nitrógeno en los QDs, se hizo la deconvolución del pico de N1s para todas las muestras. La **Fig. 14** representa una estructura hipotética de los N-GQDs para visualizar la posición de los distintos tipos de nitrógeno presentes.

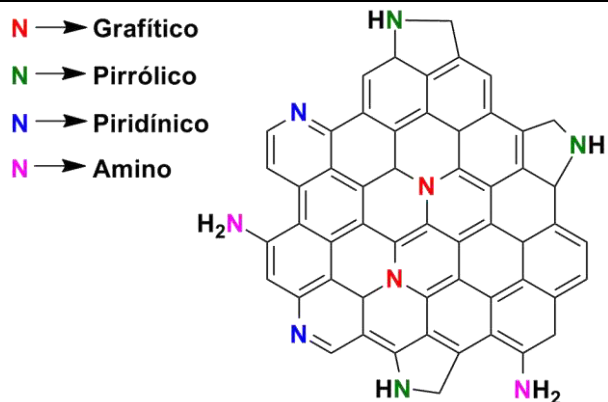


Fig. 14 Representación esquemática de los N-GQDs.

En la **Fig. 15** se observa que en las muestras sin tratamiento térmico se obtuvieron muy pocas cuentas debido al poco contenido en nitrógeno como ya se había presentado en la **Tabla 5**. Las dos muestras sin tratamiento térmico presentaron los mismos componentes en la deconvolución del pico N1s, uno en 399 eV, correspondiente al nitrógeno pirrólico (C₂-NH) y otro en 400.2 eV que corresponde al nitrógeno grafítico (N-C₃).

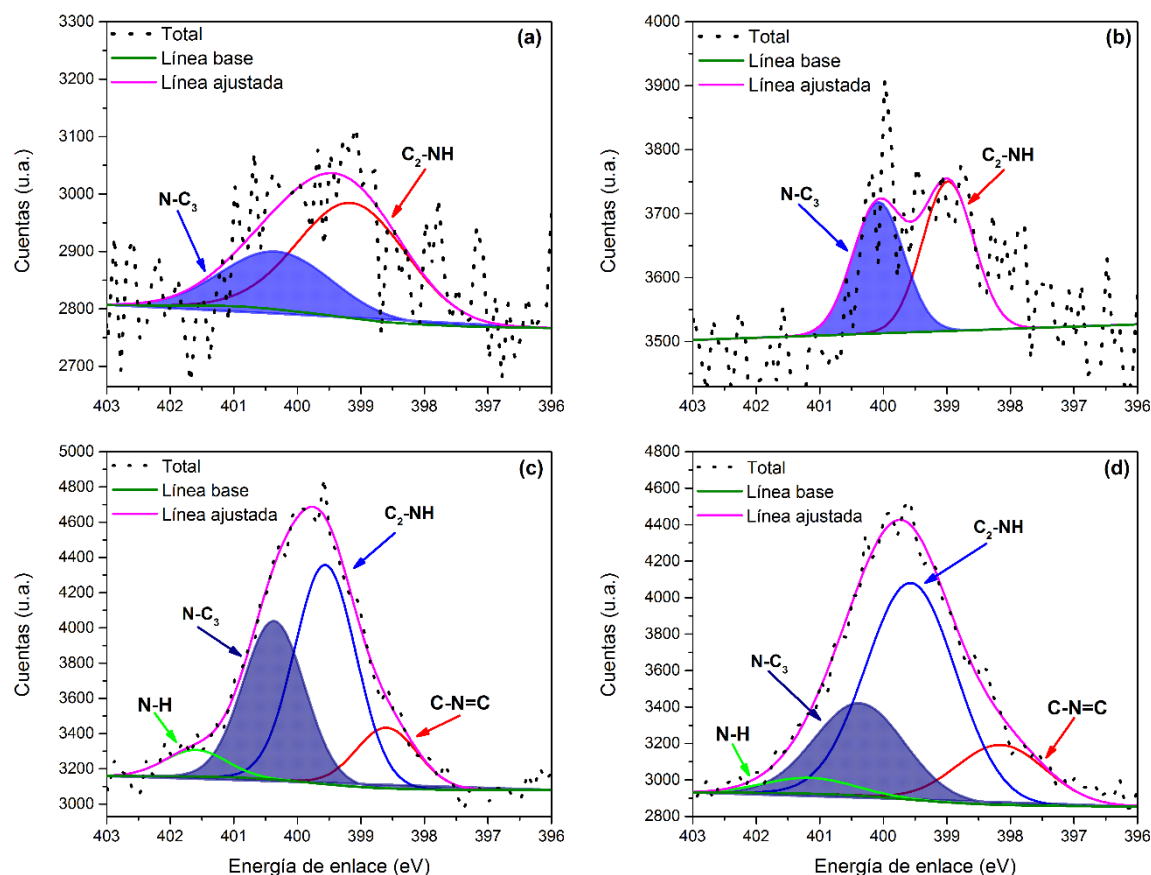


Fig. 15 Deconvolución del pico N1s de: (a) GQDs, (b) N-GQDs, (c) GQDs TT y (d) N-GQDs TT.

Se obtuvo un mayor número de cuentas en las muestras con el tratamiento térmico ya que el contenido de nitrógeno aumentó (**Tabla 5**). También se observa que el tratamiento térmico modificó la composición química ya que aparecieron 2 componentes más en 398.3 eV y 401.4 eV que corresponden al nitrógeno piridínico (C-N=C) y al nitrógeno amino (N-H), respectivamente. La aparición de estos dos tipos de nitrógeno pudo haber contribuido a una mayor absorción en la banda en 325 nm del espectro UV-Vis (**Fig. 7**). Así mismo, la alta contribución de los grupos

funcionales de nitrógeno en los QDs después del tratamiento térmico, puede explicar el corrimiento hacia el azul del espectro de fluorescencia de emisión (**Fig. 8c** y **Fig. 8d**).

3.2.5 Microscopia electrónica de transmisión

Se determinó la morfología y tamaño de los QDs sintetizados mediante TEM. La **Fig. 16a** muestra que los QDs tienen forma esférica con diámetros entre los 2.5-3.5 nm. En la imagen de HRTEM (**Fig. 16b**) se puede observar una distancia interplanar de 0.24 nm, correspondiente al parámetro de red “a” del grafito, e indexado como el plano (1120) en el patrón de difracción de área selecta.

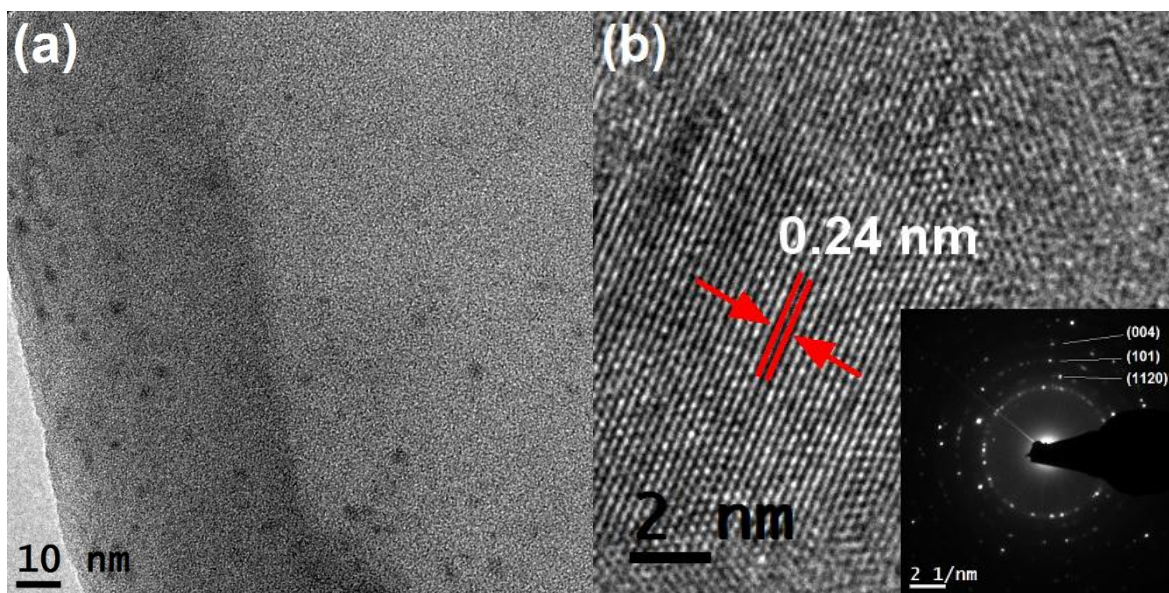


Fig. 16 (a) Imagen de TEM de los QDs. (b) Imagen de TEM de alta resolución (HRTEM) de los QDs. Inserto: patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).

3.3 Evaluación de los QDs como sensores fluorescentes

Los QDs con tratamiento térmico fueron los utilizados para realizar las pruebas de sensado. Como se muestra en la **Fig. 17**, la intensidad de la fluorescencia se vio afectada mayormente por la tetraciclina. También se observó que la intensidad de los N-GQDs disminuía más en comparación con los GQDs.

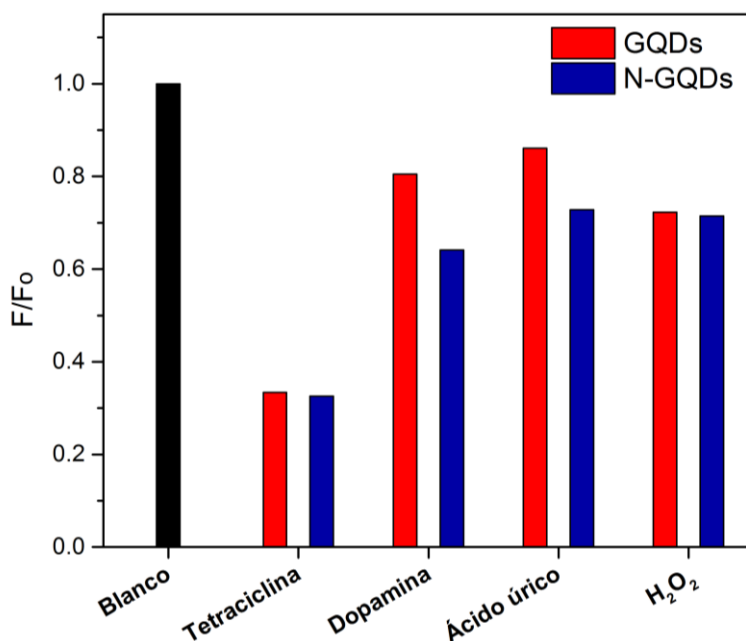


Fig. 17 Respuesta de la fluorescencia de los QDs en presencia de distintos analitos.

Se analizó el comportamiento de la fluorescencia a distintas concentraciones de tetraciclina (TC). La **Fig. 18a** muestra que la intensidad de la fluorescencia disminuye a medida que la concentración de la TC se incrementa. Se construyó una curva de calibración (**Fig. 18b**)

la cual presentó una buena relación lineal en el rango de 5-100 μM de TC, con una ecuación de regresión lineal $F/F_0 = 0.833 - 0.0034C$, donde C es la concentración de la TC (μM) y un coeficiente de correlación de 0.987.

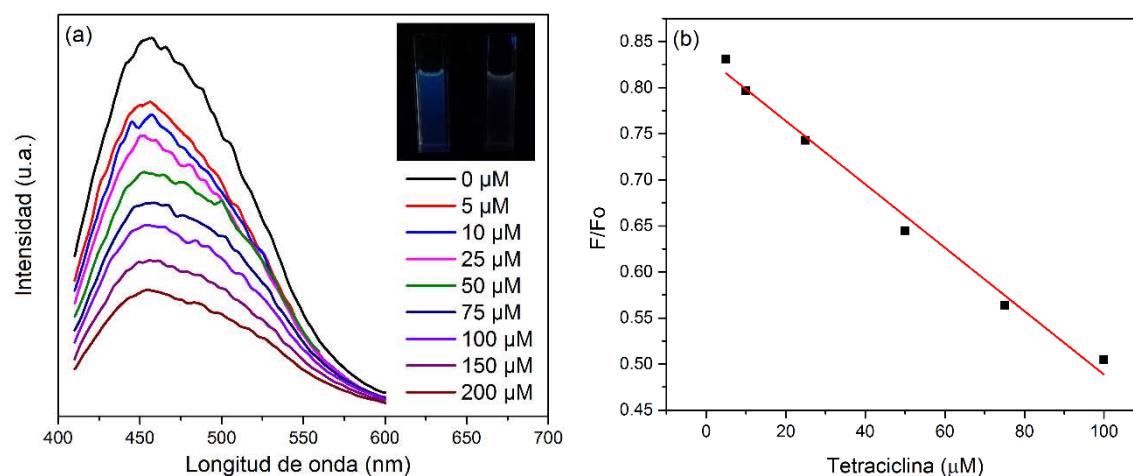


Fig. 18 (a) Espectro de emisión de los GQDs TT a distintas concentraciones de TC. Inserto: fotografía de los GQDs TT en ausencia y presencia de TC bajo una lámpara UV. (b) Relación entre F/F_0 y la concentración de la TC.

Por último, los N-GQDs TT presentaron el mismo comportamiento, la intensidad de la fluorescencia disminuyó cuando se incrementaba la concentración de la TC (**Fig. 19a**). Se construyó la curva de calibración (**Fig. 19b**) y presentó una relación lineal en el rango de 5-150 μM de TC. La ecuación de regresión lineal fue $F/F_0 = 0.776 - 0.0027C$, donde C es la concentración de TC (μM), y un coeficiente de correlación de 0.982.

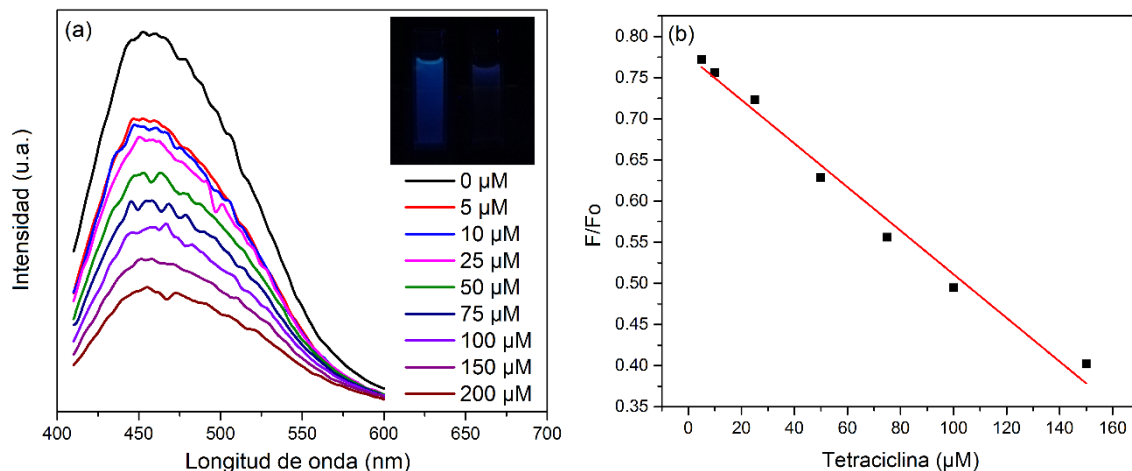


Fig. 19 (a) Espectro de emisión de los N-GQDs TT a distintas concentraciones de TC. Inserto: fotografía de los GQDs TT en ausencia y presencia de TC bajo una lámpara UV. (b) Relación entre F/F_0 y la concentración de la TC.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

1. Las caracterizaciones por Raman de los blancos de ablación indicaron que las pastillas están compuestas de grafito altamente ordenado.
2. La criomolienda disminuyó el tamaño de partícula sin haber cambios en la composición química.
3. El medio líquido utilizado en la síntesis (DMF) contribuyó al dopaje con nitrógeno en los QDs.
4. El estudio de las propiedades ópticas nos indicó que los QDs presentaron fotoluminiscencia dependiente de la longitud de onda de excitación, debido a los estados superficiales generados por los grupos funcionales.

-
5. Los espectros de IR indican que los cuatro tipos de QDs presentaron los mismos grupos funcionales.
 6. Los cálculos de la relación entre la banda D y la banda G en espectroscopia Raman, indicaron que el tratamiento térmico aplicado a los QDs mejoró la microestructura, al haber una disminución en la relación I_D/I_G .
 7. La caracterización de los QDs por XPS nos mostró que el dopaje con nitrógeno se ve influenciado por el tratamiento térmico. Así mismo, el tratamiento térmico promueve la formación de nuevo enlaces entre el carbono y el nitrógeno, haciendo que la composición química de los QDs se vea modificada.
 8. De acuerdo con los resultados de TEM, se obtuvieron QDs con diámetros entre 2.5-3.5 nm, y con una estructura grafítica.
 9. Los resultados de las pruebas de sensado indicaron que la tetraciclina puede apagar eficientemente la fluorescencia de los QDs y ser utilizados como detectores de esta molécula

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Wang, A. Hu. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2 (2014) 6921-6939
- [2] S. Lim, W. Shen, Z. Gao. Carbon quantum dots and their applications. *Chemical Society Reviews*, 44 (2015) 362-381
- [3] Y. Liu, L. Zhou, Y. Li, R. Deng, H. Zhang. Highly fluorescent nitrogen-doped carbon dots with excellent thermal and photo stability applied as invisible ink for loading important information and anti-counterfeiting. *Nanoscale*, 9 (2017) 491-496
- [4] Y. Choi, N. Thongsai, A. Chae, S. Jo, E. Kang, P. Paoprasert, S. Park, I. In. Microwave-assisted synthesis of luminescent and biocompatible lysine-based carbon quantum dots. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 47 (2017) 329-335
- [5] X. Gong, W. Lu, M. Paau, Q. Hu, X. Wu, S. Shuang, C. Dong, M. Choi. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon dots for Fe^{3+} sensing and cellular imaging. *Analytica Chimica Acta*, 816 (2015) 74-84

-
- [6] J. Wang, Q. Li, J. Zhou, Y. Wang, L. Yu, H. Peng, J. Zhu. Synthesis, characterization and cells and tissues imaging of carbon quantum dots. *Optical Materials*, 72 (2017) 15-19
- [7] Z. Qiao, Y. Wang, Y. Gao, H. Li, T. Dai, Y. Liu, Q. Huo. Commercially activated carbon as the source for producing multicolor photoluminescent carbon dots by chemical oxidation. *Chemical Communications*, 46 (2010) 8812-8814
- [8] S. Sarkar, D. Banerjee, U. Ghorai, N. Das, K. Chattopadhyay. Size dependent photoluminescence property of hydrothermally synthesized crystalline carbon quantum dots. *Journal of Luminescence*, 178 (2016) 314-323
- [9] S. Kellici, J. Acord, N. Power, D. Morgan, P. Coppo, T. Heil, B. Saha. Rapid synthesis of graphene quantum dots using a continuous hydrothermal flow synthesis approach. *RSC Advances*, 7 (2017) 14716-14720
- [10] K. Habiba, V. Makarov, J. Avalos, M. Guinel, B. Weiner, G. Morell. Luminescent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser synthesis. *Carbon*, 64 (2013) 341-350
- [11] D. Jiang, Y. Chen, N. Li, W. Li, Z. Wang, J. Zhu, H. Zhang, B. Liu, S. Xu. Synthesis of luminescent graphene quantum dots with high quantum yield and their toxicity study. *PLoS ONE*, 10 (2015) 1-15

-
- [12] P. Shen, J. Gao, J. Cong, Z. Liu, C. Li, J. Yao. Synthesis of cellulose-based carbon dots for bioimaging. *Chemistry Select*, 1 (2016) 1314-1317
- [13] M. Bhaisare, A. Talib, M. Khan, S. Pandey, H. Wu. Synthesis of fluorescent carbon dots via microwave carbonization of citric acid in presence of tetraoctylammonium ion, and their application to cellular bioimaging. *Microchimica Acta*, 182 (2015) 2173-2181
- [14] C. Chua, Z. Sofer, P. Simek, O. Jankovsky, K. Klímová, S. Bakardjieva, S. Kucková, M. Pumera. Synthesis of strongly fluorescent graphene quantum dots by cage-opening buckminsterfullerene. *ACS Nano*, 9 (2015) 2548-2555
- [15] L. Chunduri, A. Kurdekar, S. Patnaik, V. Dev, T. Rattan, V. Kamiseti. Carbon quantum dots from coconut husk: evaluation for antioxidant and cytotoxic activity. *Materials Focus*, 5 (2016) 55-61
- [16] Y. Guo, L. Zhang, F. Cao, Y. Leng. Thermal treatment of hair for the synthesis of sustainable carbon quantum dots and the applications for sensing Hg^{2+} . *Scientific Reports*, 6 (2016) 1-7
- [17] S. Hu, R. Tian, L. Wu, Q. Zhao, J. Yang, J. Liu, S. Cao. Chemical regulation of carbon quantum dots from synthesis to photocatalytic activity. *Chemistry – An Asian Journal*, 8 (2013) 1035-1041

-
- [18] S. Hu, J. Liu, J. Yang, Y. Wang, S. Cao. Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots. *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (2011) 7247-7252
- [19] P. Russo, A. Hu, G. Compagnini, W. Duley, N. Zhou. Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots. *Nanoscale*, 6 (2014) 2381-2389
- [20] D. Reyes, M. Camacho, M. Camacho, M. Mayorga, D. Weathers, G. Salamo, Z. Wang, A. Neogi. Laser ablated carbon nanodots for light emission. *Nanoscale Research Letters*, 11 (2016) 424
- [21] M. Zhang, L. Bai, W. Shang, W. Xie, H. Ma, Y. Fu, D. Fang, H. Sun, L. Fan, M. Han, C. Liu, S. Yang. Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 7461-7467
- [22] Y. Li, H. Liu, X. Liu, S. Li, L. Wang, N. Ma, D. Qiu. Free-radical-assisted rapid synthesis of graphene quantum dots and their oxidizability studies. *Langmuir*, 32 (2016) 8641-8649
- [23] H. Ding, S. Yu, J. Wei, H. Xiong. Full-color light-emitting carbon dots with a surface-state-controlled luminescence mechanism. *ACS Nano*, 10 (2016) 484-491

-
- [24] P. Lv, Y. Yao, H. Zhou, J. Zhang, Z. Pang, K. Ao, Y. Cai, Q. Wei. Synthesis of novel nitrogen-doped carbon dots for highly selective detection of iron ion. *Nanotechnology*, 28 (2017) 165502
- [25] Z. Qian, J. Ma, X. Shan, H. Feng, L. Shao, J. Chen. Highly luminescent N-doped carbon quantum dots as an effective multifunctional fluorescence sensing platform. *Chemistry – A European Journal*, 20 (2014) 2254-2263
- [26] D. Qu, M. Zheng, L. Zhang, H. Zhao, Z. Xie, X. Jing, R. Haddad, H. Fan, Z. Sun. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Scientific Reports*. 4 (2014) 5294
- [27] Y. You, H. Zhang, Y. Liu, B. Lei. Transparent sunlight conversion film based on carboxymethyl cellulose and carbon dots. *Carbohydrate Polymers*, 151 (2016) 245-250
- [28] J. Zeng, L. Yan. Meta-free transparent luminescent cellulose films. *Cellulose*, 22 (2015) 729-736
- [29] J. Tiwari, R. Tiwari, K. Kim. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 724-803

-
- [30] V. Pokropivny, V. Skorokhod. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering*, 27 (2009) 990-993
- [31] A. Geim, K. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6 (2007) 183-191
- [32] M. Wilson. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles. *Physics Today*, 59 (2006) 21-23
- [33] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306 (2004) 666-669
- [34] C. Lee, X. Wei, J. Kysar, J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321 (2008) 385-388
- [35] E. Randviir, D. Brownson, C. Banks. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17 (2014) 426-432
- [36] S. Reimann, M. Manninen. Electronic structure of quantum dots. *Reviews of Modern Physics*, 74 (2002) 1283-1342
- [37] X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. Scrivens. Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-

walled carbon nanotube fragments. *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 12736-12737

[38] R. Wang, K. Lu, Z. Tang, Y. Xu. Recent progress on carbon quantum dots: synthesis, properties and applications in photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 5 (2017) 3717-3734

[39] M. Liu, Y. Xu, F. Niu, J. Gooding, J. Liu. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst*, 141 (2016) 2657-2664

[40] G. Yang. Laser ablation in liquids: Applications on the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science*, 52 (2007) 648-698

[41] B. Zheng, Y. Chen, P. Li, Z. Wang, B. Cao, F. Qi, J. Liu, Z. Qiu, W. Zhang. Ultrafast ammonia-driven, microwave-assisted synthesis of nitrogen-doped graphene quantum dots and their optical properties. *Nanophotonics*, 6 (2017) 259-267

[42] V. Thongpool, A. Phunpueok, V. Piriya Wong, S. Limsuwan, P. Limsuwan. Pulsed laser ablation of graphite target in dimethylformamide. *Energy Procedia*, 34 (2013) 610-616

[43] S. Contreras, E. Mejía, R. Cabanzo. Spectroscopy characterization and quantum yield determination of quantum dots. *Journal of Physics: Conference Series*, 687 (2016) 012097

-
- [44] T. Pillar-Little, D. Young. Differentiating the impact of nitrogen chemical states on optical properties of nitrogen-doped graphene quantum dots. *RSC Advances*, 7 (2017) 48263-48267
- [45] Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai, L. Qu. Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups. *Journal of the American Chemical Society*. 134 (2012) 15-18
- [46] Y. Liu, D. Young. Ultraviolet and blue emitting graphene quantum dots synthesized from carbon nano-onions and their comparison for metal ion sensing. *Chemical Communications*, 51 (2015) 4176-4179